Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O 10 127

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier JOISSON

ETUDE, EN SOLUTION AQUEUSE, DES REACTIONS ENTRE LES PRODUITS D'HYDROLYSE DE L'ION ETHYLETAIN ET QUELQUES CATIONS METALLIQUES

Soutenue le 19 JUIN 1974

MM. P. DUHAMEL,	Professeur	Président
M.B. FLEURY,	Professeur	Examinateur
J. SATGE,	Professeur	Examinateur
G. DELARUE,	Chef de Section au C.E.A	Membre Invité
Mlle M. DEVAUD,	Maître de Conférences	Rapporteur

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Didier JOISSON

ETUDE, EN SOLUTION AQUEUSE, DES REACTIONS ENTRE LES PRODUITS D'HYDROLYSE DE L'ION ETHYLETAIN ET QUELQUES CATIONS METALLIQUES

Soutenue le 19 JUIN 1974

MM.	P. DUHAMEL,	Professeur	Président
	M.B. FLEURY,	Professeur	Examinateur
	J. SATGE,	Professeur	Examinateur
	G. DELARUE,	Chef de Section au C.E.A	Membre Invité
Mlle	M. DEVAUD,	Maître de Conférences	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA FAMILLE

AFFECTUEUSEMENT.

Je remercie Monsieur le Professeur DUHAMEL d'avoir accepté de présider ce jury.

Je prie Messieurs les Professeurs FLEURY et SATGE et Monsieur DELARUE, Chef de la Section de Chimie Analytique Appliquée au Commissariat à l'Energie Atomique, de croire en l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mademoiselle DEVAUD, Maître de Conférences, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements au cours de mon travail.

Je remercie également Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans les laboratoires de recherche de l'établissement dont il a la charge.

Je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique de m'avoir accordé une bourse qui m'a permis d'effectuer ce travail.

Mes remerciements vont aussi au personnel des laboratoires de microanalyse et de spectroscopie infrarouge de l'I.N.S.C.I.R.

Que mes camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de mes remerciements pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0030

SOMMAIRE

NOTATIONS - RAPPELS THEORIQUES

I - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES 1 - 5

II - POLAROGRAPHIE 5 - 6

III - PRESENTATION 6

COMPLEXES DE L'ION ETHYLETAIN (IV) AVEC LES TAMPONS UTILISES EN POLAROGRAPHIE

I - ETUDE DANS L'EAU DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - CH_3COO^- - OH^- 7 - 15

1) Titrages potentiométriques 9 - 13

2) Etude polarographique 13 - 15

3) Conclusion 15

II - ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - CO_3^{2-} - OH^- 16 - 18

Annexe I

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^-

I - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION |Ag| 19

II - ETUDE AU POINT D'EQUIVALENCE 20 - 23

III - ETUDE DE L'ACIDIFICATION DE $M_{14,1,38}$ 23 - 30

1) Nombre et nature des complexes $M_{n,m,p}$ présents en solution 25 - 27

2) Formules de ces complexes 27 - 30

IV - CONCLUSION 30 - 31

Annexe II

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - OH^-

I - COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DE Hg (II), $C_2H_5Hg(II)$ et Sn(IV) 32 - 33

II - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} -
TAMPON "ACETATE" 33 - 43
1) Polarogrammes des solutions $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - tampon "acétate" 34 - 37
2) Influence des conditions expérimentales 37 - 38
3) Formules des complexes $M_{n,m,p}$ 38 - 40
4) Complexes $Y_{n,z,p}$ en solution 40 - 42
5) Conclusion 42 - 43
III - ETUDE DU COMPLEXE $M_{12,1,34}$ 43 - 48
1) Mesures de solubilité 43 - 44
2) Etude polarographique de $M_{12,1,34}$ 44 - 46
3) Préparation et spectre infrarouge de $M_{12,1,34}$ 47 -
4) Conclusion 48
IV - CINETIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE $M_{12,1,34}$
TAMPON "ACETATE" 48 - 52
1) Polarogrammes et espèces formées 48 - 50
2) Cinétique de formation du complexe $M_{12,1,34}$ 50 - 52
V - CINETIQUE DE LA REACTION DE COUPURE 52 - 53
VI - CONCLUSION 53 - 54

Annexe III

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Pd^{2+} - OH^-

I - COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DE Pd(II) et C_2H_5Sn(IV)
MILIEU BASIQUE 55 - 59
1) Etude du système Pd(II) - OH^- 57 - 58
2) Comportement polarographique de C_2H_5Sn(IV) 58 - 59
II - PRINCIPES DES MESURES 59 - 62
1) Rappel 60 - 61
2) Détermination des concentrations en Pd(II) C_2H_5Sn(IV) et Sn(IV) 61 - 62

III - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES COMPLEXES $C_2H_5Sn^{3+}$ - Pd^{2+} - OH^- 62 - 66

1) Morphologie des polarogrammes à pH 12 62 - 63

2) Voltammogrammes sur goutte pendante 63

3) Electrolyses sur cathode de mercure 64

4) Courbe électrocapillaire 64

5) Influence du pH 64

6) Interprétation et conclusion 65 - 66

IV - ETUDE DE LA REACTION DE COUPURE 66 - 74

1) Etude en présence d'oxygène 67 - 70

2) Etude sous atmosphère inerte 70 - 74

3) Conclusion 74

V - ETUDE DU SYSTEME Sn(II) - Pd(II) 74 - 81

1) Etude du système Pd(II)-Sn(II)-Tampon T I 75 - 79

2) Etude du système Pd(II)-Sn(II)-Tampon T IV 79 - 80

3) Conclusion 80 - 81

CONCLUSION 82 - 83

BIBLIOGRAPHIE 84 - 86

PARTIE EXPERIMENTALE 87 - 92

INTRODUCTION

Les acides stannoniques $(RSnOOH)_n$ présentent une analogie formelle avec les acides carboxyliques qui sont bien connus pour leurs nombreuses propriétés complexantes. Cependant, il ne s'agit que d'une analogie apparente.

En effet, il a déjà été montré (2, 4) qu'en solution aqueuse diluée l'acide "éthylstannonique" existe sous deux formes amphotères, l'une monomère $C_2H_5Sn(OH)_3$, l'autre octacondensée $\left[C_2H_5Sn\text{-}OH)_3\right]_8$; elles donnent par addition progressive d'acide ou de base des polycations et un polyanion. A l'état solide, la structure de ces acides n'est pas connue ; il semble probable, l'étain ayant essentiellement les coordinences 4 et 6 dans les dérivés monosubstitués, qu'ils soient formés par empilement d'octaèdres ($RSn(OH)_5$ ou $RSnO_5$) ou de tétraèdres ($RSn(OH)_3$ ou $RSnO_3$).

De plus, l'ion éthylétain et ses produits d'hydrolyse présentent tous, deux centres de coordination différents :

- l'étain lié - à des coordinats divers (15, 16) de préférence à oxygène donneur, - ou directement à un métal de transition (14) (les composés obtenus, sensibles à l'oxydation, sont généralement préparés en milieu organique),
- et les groupes hydroxyde ou oxyde jouant eux-mêmes le rôle de coordinats.

Si les complexes où l'étain intervient sont bien connus, ceux du troisième type sont inconnus jusqu'à présent.

Or, les polycations et les polyanions présentent très souvent des propriétés complexantes. A l'exception des hétéropolyacides et de leurs sels (13), ces complexes ont été peu étudiés en solution ; certains ont cependant, une grande importance, par exemple ceux de l'ion Ca^{2+} avec les ions polyphosphate. Notons, de plus, que les vanadates dont les formules ne sont pas sans rappeler celles des produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain, donnent des complexes de substitution avec les tungstates (12). Récemment, a été publiée la réaction de l'ion Fe^{3+} sur l'acide silicique (7) , la vague de réduction polarographique du fer (III) dans l'entité $\left[FeOSi(OH)_3\right]^{2+}$ est repoussée vers les potentiels cathodiques.

Enfin, un certain nombre de métallostannoxanes a déjà été décrit (1, 6). Obtenus par hydrolyse de mélanges de mono ou de dihalogénures organostanniques et

- d'halogénures organo-siliciques, germaniques, plombiques et mercuriques,
- ou de composés organiques du cadmium,
- ou d'alcoolates de titane (IV) ou de sels mercuriques (6),

ils contiennent tous des enchaînements mixtes Sn-O-M qui sont détruits par dissolution dans l'eau. Les trihalogénures organostanniques ne sont généralement pas utilisés.

L'ensemble de ces remarques laisse donc présager la complexation possible des cations métalliques par les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain. Celle-ci est parfois facilement observable en solution aqueuse ; ainsi, la précipitation de l'hydroxyde métallique peut être masquée par l'addition d'acide éthylstannonique et des anomalies de fonctionnement des électrodes Ag/AgCl et Hg/Hg_2Cl_2 apparaissent dans les solutions contenant des dérivés de l'ion éthylétain.

C'est pourquoi, nous nous proposons d'étudier les réactions en solution aqueuse entre les cations Ag^+, Hg^{2+} et Pd^{2+} et les divers produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain.

Or, les sels d'argent, de mercure et de palladium sont connus pour leur aptitude à couper les liaisons R-Sn.

C'est ainsi que le premier dérivé organique de l'argent C_6H_5Ag a été préparé par action du nitrate d'argent sur les composés tétrasubstitués $R_n(C_6H_5)_{4-n}Sn$ (5, 17). Seuls les radicaux phényle sont coupés.

De même, l'action des sels mercuriques sur les dérivés tétrasubstitués R_4Sn s'accompagne de la coupure rapide d'une liaison R-Sn. Suivant la constitution du milieu, divers mécanismes de formation du composé RHgX ont été proposés (8, 9,10). Il est admis que l'élimination du deuxième et du troisième radical est beaucoup plus lente ; aucune donnée ne concerne la vitesse de coupure du quatrième substituant organique.

Dans le cas des sels de palladium, une rupture de la liaison C_6H_5-Sn est également observée (3) ; la réaction prend un aspect catalytique en présence de sels métalliques oxydants.

Nous pouvons donc nous attendre à trouver, parallèlement aux réactions de complexation des ions Ag^{+}, Hg^{2+} et Pd^{2+} par les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain, des réactions de coupure de la liaison éthyl-étain.

Les méthodes d'étude de ces réactions sont essentiellement la potentiométrie et la polarographie. Nous exposerons successivement les résultats qui concernent les trois cations cités précédemment et qui peuvent se résumer très schématiquement :

- pour l'ion argent (I), observation uniquement d'une complexation,
- pour l'ion palladium (II), essentiellement coupure de la liaison C_2H_5-Sn,
- pour l'ion mercure(II), coexistence des deux réactions.

NOTATIONS - RAPPELS THEORIQUES

La liaison carbone-étain peut être coupée par le cation métallique Me. Les notations relatives aux produits résultant de cette coupure seront introduites au moment de leur étude.

Les conventions qui suivent, sont relatives aux réactions de complexation entre l'organostannique, le cation métallique Me, les ions OH^- et les autres coordinats Z présents en solution.

Les équilibres étudiés, toujours supposés réversibles, appartiennent à trois types :

(1) $nC_2H_5Sn^{3+} + mMe + pH_2O \rightleftharpoons \left[(C_2H_5Sn)_n(Me)_m(OH)_p\right] + pH^+$

(2) $nC_2H_5Sn^{3+} + pH_2O \rightleftharpoons \left[(C_2H_5Sn)_n(OH)_p\right] + pH^+$

(3) $nC_2H_5Sn^{3+} + zZ + pH_2O \rightleftharpoons \left[(C_2H_5Sn)_n(Z)_z(OH)_p\right] + pH^+$

Les charges de Me et Z ainsi que celles des espèces formées ne sont pas indiquées. Le symbole H^+ représente en réalité le proton hydraté. Le coordinat Z peut lui-même réagir sur les ions H^+ pour engendrer les espèces ZH, ZH_2 etc...

Nous désignerons par

$M_{n,m,p}$ le complexe $\left[(C_2H_5Sn)_n(Me)_m(OH)_p\right]$

$X_{n,p}$ l'espèce $\left[(C_2H_5Sn)_n(OH)_p\right]$

$Y_{n,z,p}$ l'entité $\left[(C_2H_5Sn)_n(Z)_z(OH)_p\right]$

et par $\left|M_{n,m,p}\right|$, $\left|X_{n,p}\right|$ et $\left|Y_{n,z,p}\right|$ leurs concentrations dans la solution.

Pour différencier la condensation n d'un complexe $M_{n,m,p}$ par exemple de celle d'une espèce $Y_{n,z,p}$, nous affecterons à chaque groupe de valeurs n,m,z,p un indice i différent. Par souci de simplification, nous noterons simplement les complexes

M_{n_i,m_i,p_i} , X_{n_i,p_i} et Y_{n_i,z_i,p_i}

par M_i , X_i et Y_i

et leurs concentrations en solution par $|M_i|$, $|X_i|$ et $|Y_i|$.

Les concentrations initiales en organostannique, cation métallique et coordinat sont égales à c_o, $Q_o c_o$ et $q_o c_o$.

Nous poserons

$$c_M = \sum n_i |M_i| \ , \ c_X = \sum n_i |X_i| \quad \text{et} \quad c_Y = \sum n_i |Y_i|$$

La concentration totale en organostannique exprimée en atome-g d'étain est égale dans la solution à

$$c = c_M + c_X + c_Y$$

c peut être différent de c_o en raison des réactions de coupure.

I - TITRAGES POTENTIOMETRIQUES.

1) Notations

En plus des notations précédentes, nous utiliserons les symboles suivants :

- $|H^+|$ concentration des protons libres dans la solution,
- (H^+) activité de ces mêmes ions H^+,
- $|OH^-|$ concentration des ions OH^- libres dans la solution,
- pcOH et pcH valeurs -log $|OH^-|$ et -log $|H^+|$,
- $|Z|$ concentration du coordinat libre dans la solution,
- $|Me|$ concentration en ion métallique libre ou complexé par le coordinat Z seul,
- pMe valeur -log $|Me|$,
- N concentration globale de toutes les espèces présentes en solution, c'est-à-dire :

$$N = \sum |M_i| + \sum |X_i| + \sum |Y_i| + |Me| + |Z| + |ZH| + \ldots$$

q nombre d'équivalents de coordinat Z, soit

$$qc = \sum z_i \, |Y_i| + |Z| + |ZH| + \ldots$$

Q nombre d'équivalents de cation métallique effectivement présent en solution, soit

$$Qc = |Me| + \sum m_i \, |M_i|$$

$\bar{\chi}$ nombre moyen d'ions métalliques complexés par l'organostannique, soit $c\,\bar{\chi} = Qc - |Me|$

x' nombre d'ions OH^- ou H^+ introduits dans une solution contenant 1 ion-g éthylétain (IV), q mole de Z et Q ion-g cation Me,

$\bar{x}'$ nombre d'équivalents de base réellement combinée par ion-g éthylétain (IV), soit

en milieu acide $\bar{x}' = x' + |H^+|/c$

en milieu basique $\bar{x}' = x' - |OH^-|/c$

Toutes les concentrations sont mesurées en $mol.l^{-1}$.

Pour s'affranchir des coefficients d'activité, toutes les mesures sont effectuées en présence d'un excès d'électrolyte support, le chlorure ou le perchlorate de sodium molaire. Les activités sont donc proportionnelles aux concentrations. La correspondance pH-pcH ou pcOH est établie en relevant, pour chaque addition de solution titrée d'acide ou de base dans l'électrolyte support, le pH de la solution.

2) Méthode de la surface potentiométrique

La méthode de la surface potentiométrique (18) permet de déterminer la constitution des solutions.

Envisageons tout d'abord son application aux équilibres du type (3).

Considérons une courbe de titrage $pcH = f(\bar{x}')$ tracée à c et q donnés ; la surface potentiométrique réduite S relative à une abscisse $\bar{x}'_o$ correspondant à la formation quantitative d'un composé défini $Y_{n,z,p,}$ est représentée par l'aire hachurée comprise entre la courbe et la verticale passant par $\bar{x}'_o$ (fig. 1a). Les concentrations $N,|Y_{n,z,p}|$ et $|Z|$ se

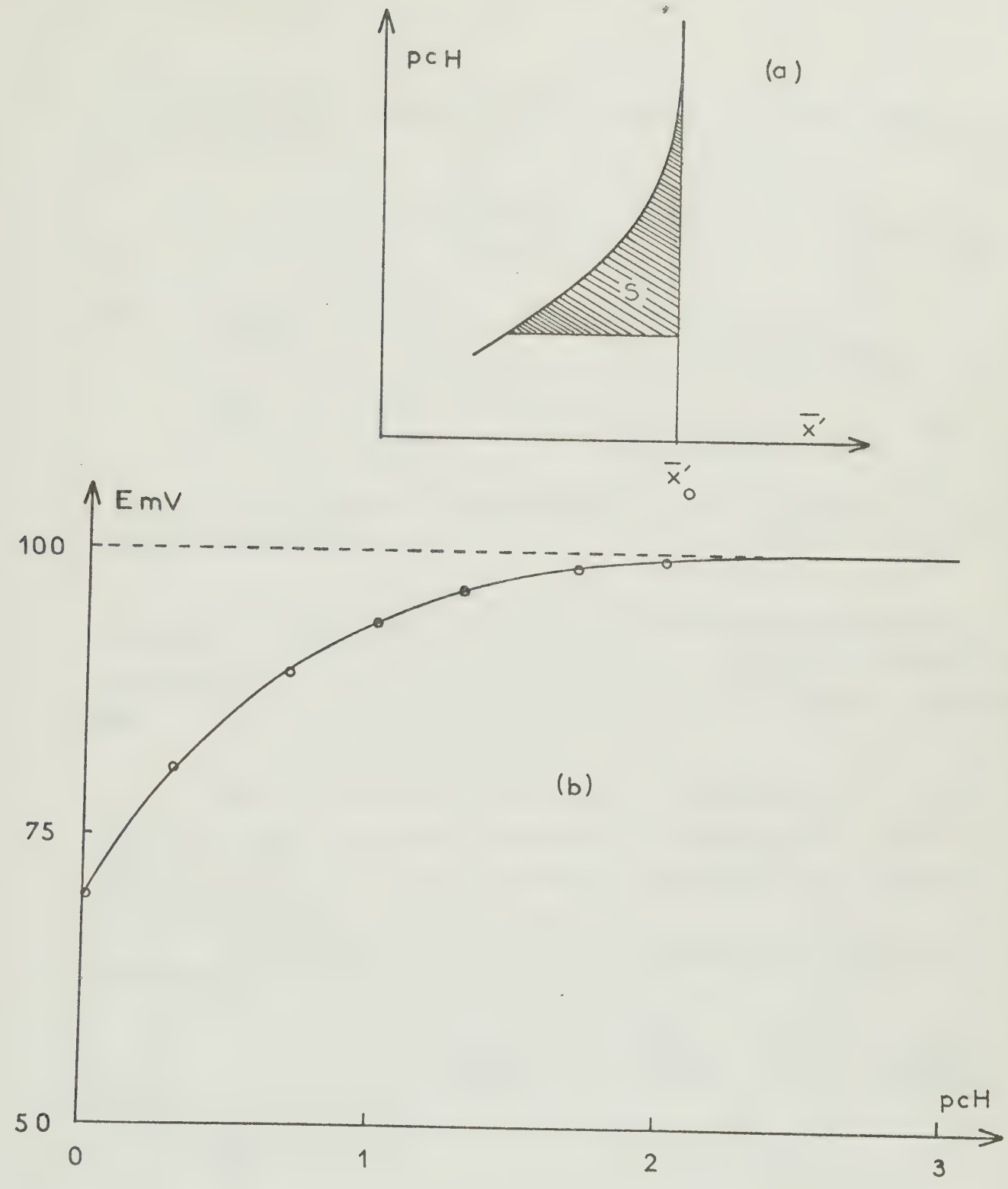


Figure 1 : (a) Méthode de la surface potentiométrique.

(b) Electrode ORION 9416 ; variation de E avec le pcH ; pAg = 2 ; $NaClO_4$ μ = 1.

déduisent grâce aux relations (4), de la mesure de S et de ses dérivés par rapport à log c et q.

$$(4)\quad \begin{cases} S = -\frac{1}{n}\log\frac{|Y_{n,z,p}|}{|Y_{n,z,p}|_o} - 0{,}43\frac{\partial S}{\partial \log c} - (q - \frac{z}{n})\log\frac{|Z|}{|Z|_o} \\ \frac{\partial S}{\partial \log c} = \frac{N_o - N}{c} \qquad |Y_{n,z,p}|_o = c/n \\ \qquad\qquad N_o = c/n + |Z|_o + |ZH|_o + \ldots \\ \frac{\partial S}{\partial q} = -\log\frac{|Z|}{|Z|_o} \qquad |Z|_o + |ZH|_o + \ldots = qc - zc/n \end{cases}$$

Les calculs sont simplifiés dans le cas des équilibres (2), le terme $\partial S/\partial q$ devenant nul.

Les surfaces sont calculées par intégration graphique et les dérivées en assimilant les courbes à des portions de parabole. Lorsque cette approximation est incorrecte, il est préférable de les déterminer graphiquement.

Dans le cas des équilibres (1), le nombre de mesures à réaliser se réduit lorsque l'on connaît directement la concentration en cation métallique libre, par exemple, en mesurant le potentiel d'une électrode spécifique à ces ions.

Les relations (4) deviennent, si un composé défini $M_{n,m,p}$ se forme quantitativement en $\bar{x}'_o$:

$$(5)\quad \begin{cases} S = -\frac{1}{n}\log\frac{|M_{n,m,p}|}{|M_{n,m,p}|_o} - 0{,}43\frac{\partial S}{\partial \log c} - (Q - \frac{m}{n})\log\frac{|Me|}{|Me|_o} \\ \frac{\partial S}{\partial \log c} = \frac{N_o - N}{c} \qquad N_o = c/n + |Me|_o \end{cases}$$

II - POLAROGRAPHIE

Lorsque sur un polarogramme, deux vagues successives de réduction A et B apparaissent, nous noterons par :

i_A, i_B et i_{A+B} les hauteurs des vagues A, B et A+B, mesurées en μA,

$E^A_{1/2}$ et $E^B_{1/2}$ leurs potentiels de demi-vague, mesurés en V par rapport à une électrode au calomel saturé.

Nous désignerons de plus par :

h la pression de mercure mesurée en cm de Hg,

τ la période de chute, mesurée en s, des gouttes de mercure issues du capillaire,

x et γ les exposants des lois $i = kh^x$ et $i = k\tau^\gamma$,

ω le coefficient de température $\Delta i/i_{moyen} . \Delta T$,

k_a le coefficient de proportionnalité entre la concentration de l'espèce, par exemple $M_{n,m,p}$ réduite selon A et le courant i_A, c'est-à-dire $n|M_{n,m,p}| = k_a . i_A$,

i_d le courant limite de diffusion correspondant à une réduction mettant en jeu 3c Faradays pour l'organostannique seul.

Rappelons que

- pour une vague de diffusion, le courant i est proportionnel à la concentration en dépolarisant, mais pas nécessairement à c, des phénomènes de polycondensation pouvant intervenir ; x est égal à 0,5 ; γ est compris entre 0,1 et 0,2 et ω est de l'ordre de 1 à 2 %.

- la hauteur d'une vague d'adsorption tend vers une limite lorsque la concentration en dépolarisant croît ; quand cette limite est atteinte, x est égal à 1 et γ peut être, suivant les cas, égal à -1/3 ou nul,

- pour une vague cinétique de volume, suivant l'ordre de la réaction, le courant i est proportionnel ou non à la concentration ; x est nul ; γ est égal à 2/3 et ω est supérieur à 2 %;

- pour une vague cinétique de surface, γ est de l'ordre de 7/6, x est quelconque.

Les courbes i-t, les courbes électrocapillaires et les polarogrammes sur goutte pendante seront étudiés pour chaque cas particulier.

III - PRESENTATION

Les nombreuses notations introduites et les diverses équations employées pour déterminer les formules des espèces présentes en solution rendent souvent la lecture de cet exposé difficile.

Afin de faciliter la compréhension du texte, nous avons regroupé en annexe à la fin de chaque chapitre les principales notations, formules ou équations rencontrées.

La présentation de ces annexes permet de les avoir constamment sous les yeux pendant la lecture.

COMPLEXES DE L'ION ETHYLETAIN (IV) AVEC LES TAMPONS UTILISES EN POLAROGRAPHIE

La polarographie est une excellente méthode d'étude des réactions entre un cation métallique et l'organostannique. Elle nécessite l'emploi de milieux tamponnés. Or, toutes les substances tampon complexent l'ion éthylétain (IV). Il est donc nécessaire de connaître les complexes obtenus.

Nous avons été ainsi amené

- à reprendre en milieu aqueux une partie de l'étude du système $C_2H_5Sn^{3+}$ - acétate - OH^- déjà réalisée en milieu hydroalcoolique (16),
- à essayer de préciser la nature des complexes formés entre l'ion éthylétain (IV) et les coordinats carbonate et hydrogénocarbonate.

I - ETUDE DANS L'EAU DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ -CH_3COO^- -OH^-

En milieu hydroalcoolique (40 % de méthanol) (16) et en présence d'un faible excès d'acétate, la molécule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{10}(CH_3COO)(OH)_{29}\right] \quad \text{ou } Y_{10,1,29}$$

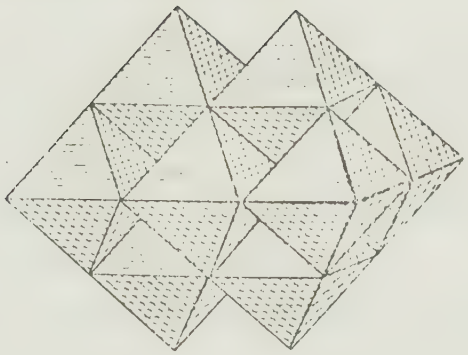
formée quantitativement en solution légèrement basique, donne par acidification progressive les trois espèces

$$\left[(C_2H_5Sn)_7(CH_3COO)(OH)_{20}\right] \quad \text{ou } Y_{7,1,20}$$

$$\left[(C_2H_5Sn)_3(CH_3COO)(OH)_8\right] \quad \text{ou } Y_{3,1,8}$$

$$\left[(C_2H_5Sn)_{14}(CH_3COO)(OH)_{39}\right]^{2+} \quad \text{ou } Y_{14,1,39}$$

Seuls les composés déca et tétradécacondensés ont pu être isolés à l'état solide. L'examen de leurs spectres infrarouges montre qu'ils sont polymérisés par l'intermédiaire de ponts OH et que le groupe acétate est monocoordonné. La structure complète de ces composés n'a pas été déterminée, elle pourrait, pour l'espèce décacondensée rappeler celle des décavanadates $V_{10}O_{28}^{6-}$.



$V_{10}O_{28}^{6-}$

Dans les conditions d'étude polarographique, c'est-à-dire en présence d'un grand excès d'ions acétate, les quatre entités précédentes pratiquement électroinactives se transforment en deux ions tétracondensés

$$\left[(C_2H_5Sn)_4(CH_3COO)_2(OH)_9\right]^{+} \quad \text{ou } Y_{4,2,9}$$

et $$\left[(C_2H_5Sn)_4(CH_3COO)_5(OH)_4\right]^{3+} \quad \text{ou } Y_{4,5,4}$$

réductibles selon une vague située vers -0,6 V.

Le passage de ce milieu hydroalcoolique à l'eau, utilisée tout au long de ce travail, doit modifier considérablement les constantes de formation des divers complexes et, par voie de conséquence, la nature des espèces polycondensées présentes en solution. Une reprise de l'étude de ce système dans l'eau, par potentiométrie et polarographie, s'impose donc.

1) Titrages potentiométriques

En plus des notations déjà données, nous désignerons par la suite par $c\bar{x}$ le nombre d'ions H^+ ajoutés et réellement combinés dans une solution contenant initialement par litre :

c mole de $C_2H_5SnCl_3$, qc mole de CH_3COONa, 20 c/7 ion-g OH^- et 1 mole de chlorure de sodium.

Le coordinat Z sera l'ion CH_3COO^-, ZH sera l'acide acétique.

Dans la zone étudiée (pH > 4,5), le pH est une fonction linéaire (pente unité) du pcH ; il est donc possible d'appliquer la méthode de la surface potentiométrique aux courbes de titrage pH = $f(\bar{x})$ qui sont simplement translatées par rapport au faisceau pcH = $f(\bar{x})$.

La constante d'acidité "apparente" de l'acide acétique, dans les mêmes conditions expérimentales est égale à

$$k_1 = 10^{-4,50} = |Z| .(H^+)/|ZH|$$

Connaissant la concentration en ions acétate libres à partir de la dérivée $\partial S/\partial q$, nous pouvons donc calculer à tout pH, la concentration en coordinat complexé.

$$|Z|_{complexé} = \sum z|Y_{n,z,p}| = qc - |Z| - |Z| .(H^+)/k_1$$

La précision sur cette quantité dépend du pH et de q. En admettant que l'erreur relative sur les dérivées $\partial S/\partial q$ est de 1 %, nous en déduisons les limites d'erreurs suivantes :

	pH > 6	5 < pH < 6	4,5 < pH < 5
$\Delta\|Z\|_{complexé}$	$\leqslant 4,7.10^{-3}.qc$	$6.10^{-3}.qc$	$8.10^{-3}.qc$

L'accroissement de $\Delta|Z|_{complexé}$ avec q et l'acidité du milieu ne permet une étude que dans la zone : $q \leqslant 4$ et $4,5 < pH < 7,7$.

a) Composé défini en $\bar{x}' = 2,85$

Nous remarquons, en comparant les deux faisceaux de courbes de titrage tracées en milieu hydroalcoolique (16) et dans l'eau, que les courbes à q constant coïncident quelle que soit la concentration ; par

contre, le point d'équivalence caractéristique de la formation quantitative d'un composé défini se trouve déplacé (fig.2a). Dans l'eau, il est observé en $\bar{x}' = 2,85$; il pourrait correspondre à la formation de l'entité $Y_{7,1,20}$ déjà décelée en milieu hydroalcoolique. L'ensemble des résultats numériques confirme cette hypothèse.

La faible augmentation du pH au delà de $\bar{x}' = 20/7$ montre que la molécule $Y_{7,1,20}$ réagit bien sur les ions OH^-, vraisemblablement pour donner l'entité $Y_{10,1,29}$ formée quantitativement en $\bar{x}' = 2,9$ en solution hydroalcoolique.

b) Etude des solutions $Y_{7,1,20}$ - CH_3COO^- - H^+

L'état de référence choisi pour la mesure des surfaces potentiométriques réduites S est le mélange parfaitement défini $CH_3COO^- + Y_{7,1,20}$ (fig.2b). Le coefficient d'hydrolyse des ions acétate, de l'ordre de 6.10^{-4} à pH 7,7, est négligeable.

Comme en milieu hydroalcoolique, l'absence d'effet de dilution à q constant ne s'explique que si tous les complexes acétato sont tels que z égale 1.

Les relations (6) déduites des équations (4)

$$(6)\quad \begin{cases} -\log \frac{7}{c} |Y_{7,1,20}| = 7 \left[S - (q - \frac{1}{7}) \frac{\partial S}{\partial q} \right] \\ -\log \frac{|Z|}{c(q - 1/7)} = \frac{\partial S}{\partial q} \end{cases}$$

permettent de calculer, à tout pH, $|Y_{7,1,20}|$, $|Z|$ et la concentration en acétate complexé. Il est alors possible de déterminer les quantités a, u et b définies par les relations (7), la condensation moyenne $\bar{n}$ et la basicité moyenne $\bar{p}$.

$$(7)\quad \begin{cases} cu = c - 7|Y_{7,1,20}| = \sum n|Y_{n,1,p}| \\ ca = qc - |Z| - |ZH| - |Y_{7,1,20}| = \sum |Y_{n,1,p}| \\ cb = 20\, cu/7 - c\bar{x} + |ZH| = \sum p|Y_{n,1,p}| \\ \bar{n} = u/a \ ; \ \bar{p} = b/u \end{cases}$$

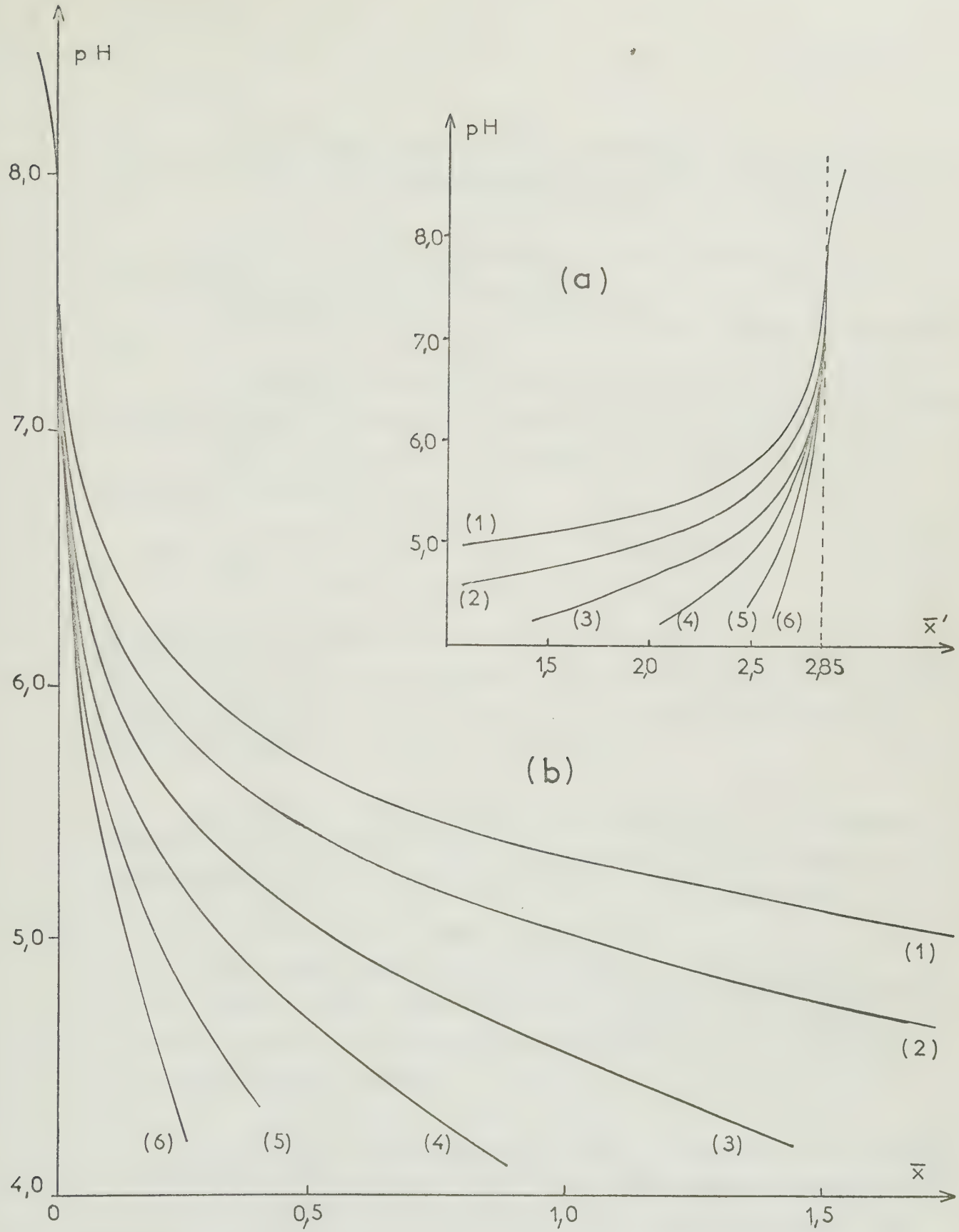


Figure 2 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ $-CH_3COO^-$ $-OH^-$. Courbes de titrage

(a) pH = f($\overline{x'}$) ; (b) pH = f($\overline{x}$) ; c = 2.10^{-2} ; NaCl μ = 1 ; 15 jours à 40C.

(1) q = 8 ; (2) q = 4 ; (3) q = 2 ; (4) q = 1 ; (5) q = 0,5 ; (6) q = 0,25.

Pour plus de clarté, les points expérimentaux ne sont pas indiqués.

$\bar{n}$ et $\bar{p}$ varient avec le pH et q (Tableau 1). La solution contient donc, à côté de l'entité heptacondensée $Y_{7,1,20}$, d'autres complexes.

On peut s'attendre à retrouver les deux espèces $Y_{14,1,39}$ et $Y_{3,1,8}$ décelées en milieu hydroalcoolique.

La formation de $Y_{14,1,39}$ est confirmée par l'étude polarographique.

L'existence des entités 3 et 14 fois condensées ne rend pas compte de façon correcte des courbes de titrage. Un autre complexe intervient.

Dans la zone de pH 6-5, le rapport b'/u' (relation (8)) est sensiblement constant et égal à 2,85.

$$(8)\quad \begin{cases} cu' = 14ca - cu = \sum (14 - n') \left| Y_{n',1,p'} \right| & n' \neq 14 \\ cb' = 39ca - cb = \sum (39 - p') \left| Y_{n',1,p'} \right| & p' \neq 39 \end{cases}$$

Une seule entité supplémentaire se formerait donc dans cet intervalle ; il pourrait s'agir de $Y_{7,1,19}$, hypothèse particulièrement logique car cet ion résulte de l'addition d'un proton sur $Y_{7,1,20}$. L'étude polarographique confirme d'ailleurs partiellement sa formation.

De plus, du titrage acidimétrique rapide de $Y_{7,1,20}$ en présence d'acétate (q = 0,5), on peut déduire, en négligeant les réactions de dépolymérisation, la courbe pH = f($\bar{x}$) relative à l'équilibre (9).

$$(9)\qquad Y_{7,1,20} + H^+ \rightleftharpoons Y_{7,1,19} + H_2O$$

Elle présente une cassure nette en $\bar{x}$ = 0,156 (au lieu de 0,143). Le pK de l'équilibre (9), obtenu à partir du pH de demi-neutralisation 5,3, est en accord avec les valeurs déduites des titrages lents. La formation de $Y_{7,1,19}$ paraît donc certaine.

Les concentrations $|Y_{14,1,39}|$ et $|Y_{3,1,8}|$ sont toujours faibles par rapport à celle de $Y_{7,1,19}$. Celle qui est négligeable est indiquée par le signe de la quantité (u - 7a). Nous avons donc utilisé uniquement les équations u et a pour calculer

- soient les concentrations $|Y_{14,1,39}|$ et $|Y_{7,1,19}|$,
- soient les concentrations $|Y_{3,1,8}|$ et $|Y_{7,1,19}|$.

pH	$\bar{x}\ \frac{7}{c}\lvert Y_{7,1,20}\rvert$		a	b	$\bar{n}$	$\bar{p}$	$\frac{7}{c}\lvert Y_{7,1,19}\rvert$	$-pK_{7,7}$
			q = 4					
6,0	0,155	0,7979	0,0316	0,540	6,4	2,64	0,188	5,4
5,7	0,292	0,6345	0,0580	0,980	6,3	2,68	0,335	5,4
5,4	0,510	0,4113	0,0769	1,604	7,6	2,72	0,488	5,5
5,1	0,865	0,2316	0,0768	2,111	9,9	2,75	0,307	5,2
			q = 2					
6,2	0,062	0,8401	0,0178	0,431	8,9	2,69	0,089	5,2
5,9	0,115	0,6890	0,0353	0,844	8,8	2,71	0,183	5,3
5,6	0,205	0,5279	0,0583	1,281	8,1	2,71	0,344	5,4
5,3	0,345	0,3514	0,0823	1,763	7,9	2,71	0,504	5,4
5,0	0,555	0,2103	0,0922	2,152	8,6	2,72	0,501	5,4
			q = 1					
6,2	0,052	0,7723	0,0241	0,615	9,4	2,70	0,119	5,4
5,9	0,087	0,6417	0,0472	0,969	7,6	2,70	0,302	5,6
5,6	0,135	0,4913	0,0718	1,381	7,0	2,71	0,496	5,6
5,3	0,210	0,3385	0,0937	1,797	7,1	2,71	0,650	5,6
5,0	0,345	0,2053	0,1191	2,130	6,7	2,68	0,765	5,6
4,7	0,510	0,1109	0,1558	2,350	5,7	2,64	0,738	5,5
			q = 0,5					
6,5	0,018	0,8660	0,0157	0,369	8,5	2,75	0,086	5,5
6,2	0,035	0,7788	0,0295	0,604	7,5	2,73	0,192	5,6
5,9	0,057	0,6732	0,0493	0,889	6,6	2,72	0,313	5,5
5,6	0,092	0,5306	0,0746	1,275	6,3	2,71	0,430	5,5
5,3	0,137	0,3631	0,0971	1,731	6,5	2,72	0,605	5,6
5,0	0,192	0,2271	0,1181	2,100	6,5	2,72	0,732	5,5
4,7	0,270	0,1296	0,1335	2,352	6,5	2,70	0,822	5,5

Tableau 1 : Système $C_2H_5SnCl_3$-CH_3COO^- -OH^- ; μ = 1 par addition de NaCl ; c = 2.10^{-2} ; référence $Y_{7,1,20}$ + CH_3COO^-

La constante d'équilibre de la réaction (9)

$$K_{7,7} = |Y_{7,1,19}| / (H^+) . |Y_{7,1,20}|$$

est bien indépendante du pH et de q ; nous prendrons $pK_{7,7}$ égal à -5,4 (Tableau 1).

Les constantes de formation des entités tétradéca et tricondensées ne sont pas calculables, leurs concentrations trop faibles ne sont pas connues avec une précision suffisante.

En résumé, les complexes $Y_{7,1,20}$, $Y_{7,1,19}$, $Y_{14,1,39}$ et $Y_{3,1,8}$ sont formés en milieu aqueux peu acide et sont détruits par acidification.

Les espèces heptacondensées ont donc tendance à se décomposer par addition de méthanol au profit d'entités plus et moins polymérisées. Une diminution de la constante diélectrique du solvant provoque une décroissance des coefficients d'activité, ce qui tend par conséquent à favoriser la formation d'espèces moins condensées (13), le point d'équivalence correspondant à $Y_{7,1,20}$ disparaît donc.

2) Etude polarographique

Rappelons que la réduction électrochimique de l'éthyltrichlorostannane a lieu en un seul stade de 3F inhibé par l'adsorption du produit réduit C_2H_5Sn. En milieu hydroalcoolique (16), en présence de tampons "acétate", la molécule $Y_{3,1,8}$ seule espèce existant dans ces conditions, difficile à réduire, se transforme par addition d'un grand excès d'ions acétate en deux cations $Y_{4,2,9}$ et $Y_{4,5,4}$ réductibles vers -0,6V selon une vague A.

Cette étude est reprise en milieu aqueux. Nous avons toujours étudié des solutions vieillies contenant par litre

c mole de $C_2H_5SnCl_3$, $|Z|$ mole de CH_3COONa, $|ZH|$ mole de CH_3COOH et NaCl pour obtenir une force ionique unité.

Dans les tampons peu concentrés en acétate ($|Z| < 5.10^{-2}$), la réduction a lieu selon une vague B située près du front de décharge du tampon et de ce fait difficilement mesurable.

Par augmentation de $|Z|$ à pH et c constants, une vague A apparaît vers -0,6V ; elle passe d'un caractère cinétique à un caractère de diffusion au fur et à mesure que le courant i_A croît ; elle atteint une hauteur limite i_d qui correspond à la réduction totale de tout l'organostannique. Cette vague possédant les mêmes caractères qu'en milieu hydroalcoolique, peut être attribuée à la réduction des deux ions $Y_{4,5,4}$ et $Y_{4,2,9}$ qui existeraient donc également dans l'eau.

Les équilibres en solution s'écrivent :

(10) $$\frac{n'}{4}\,Y_{4,z,p} + (p' - \frac{n'p}{4})\,H_2O \rightleftharpoons \underset{Y_4}{} \qquad Y_{n',1,p'} + (p' - \frac{n'p}{4})\,H^+ + (\frac{n'z}{4} - 1)\,Z \quad \underset{Y_{n'}}{}$$

Si la solution ne contient qu'une espèce Y_4 et qu'une espèce $Y_{n'}$ et si A est de diffusion, les courbes expérimentales

$$\log (i_d - i_A) = f(\log i_A) \text{ à pH et } |Z| \text{ constants}$$

$$\log (i_d - i_A) - \frac{n'}{4} \log i_A = f(pH) \text{ à } |Z| \text{ constant}$$

doivent être des droites de pentes respectives n'/4 et (p' - n'p/4), ce qui est vérifié pour $|Z| = 5.10^{-2}$, $c < 6.10^{-4}$ et $3,1 < pH < 5$ (fig.3a et 3b). Les valeurs trouvées

$$n'/4 = 3,8 \qquad p' - n'p/4 = 5$$

sont en assez bon accord avec l'existence des cations $Y_{4,2,9}$ et $Y_{14,1,39}$ en équilibre selon l'équation (**10**).

A pH plus élevé, dans les conditions utilisées lors de l'étude du système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg(II) (μ = 0,2 $NaClO_4$), la courbe

$\log (i_d - i_A) = f (\log i_A)$ à pH et $|Z|$ constants n'est plus une droite (fig.3c).

Aux faibles concentrations ($c < 10^{-4}$), elle tend vers une droite de pente 3/4 en accord avec la formation prépondérante de $Y_{3,1,8}$.

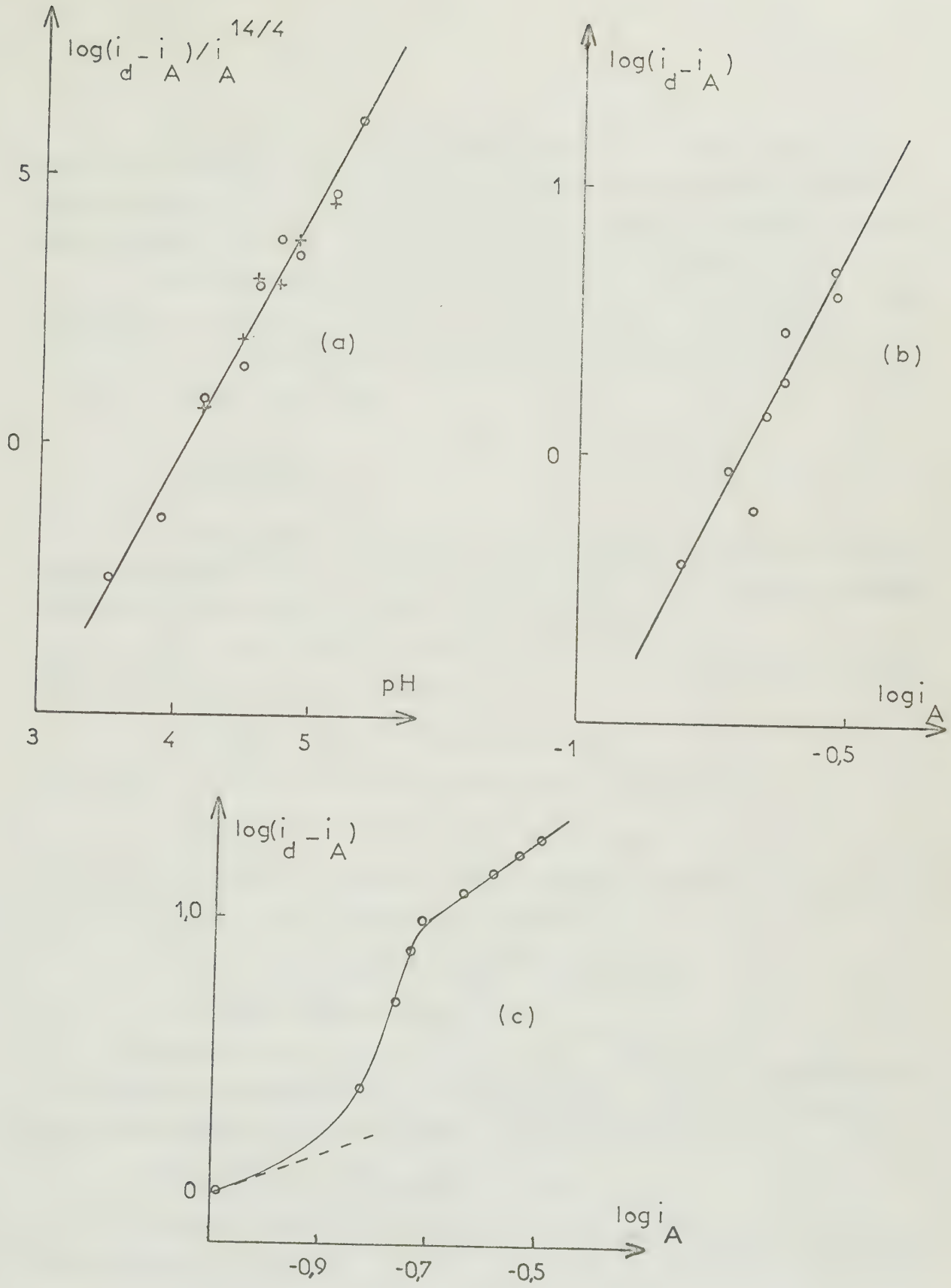


Figure 3 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ $-CH_3COO^-$ $-OH^-$. Détermination polarographique des formules des complexes $Y_{n,z,p}$.

(a) $|Z| = 5.10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$; o $c = 3.10^{-4}$; + $c = 10^{-4}$

(b) $|Z| = 5.10^{-2}$; pH = 4 ; NaCl $\mu = 1$.

(c) $|Z| = 0,15$; pH = 5,5 ; $NaClO_4$ $\mu = 0,2$.

Pour des concentrations supérieures à 10^{-3}, elle devient une droite de pente 7/4, ce qui montre la formation préférentielle d'espèces heptacondensées en accord avec les résultats obtenus par titrage potentiométrique vers pH 5,5 et pour des concentrations de l'ordre de 10^{-2}.

Pour des concentrations intermédiaires ($10^{-4} < c < 10^{-3}$), l'existence des entités $Y_{3,1,8}$ et $Y_{14,1,39}$ explique l'allure de la courbe.

Les résultats déduits des mesures potentiométriques et polarographiques concordent donc bien.

3) Conclusion

L'étude potentiométrique et polarographique en solution aqueuse, du système éthyltrichlorostannane-acétate-OH^- permet de retrouver certaines espèces déjà identifiées en milieu hydroalcoolique.

Pour des pH compris entre 8 et 4,5, et pour q inférieur à 4, la solution aqueuse contient la molécule

$$\left[(C_2H_5Sn)_7(CH_3COO)(OH)_{20}\right] \quad \text{ou } Y_{7,1,20}$$

formée quantitativement en milieu sensiblement neutre et l'ion

$$\left[(C_2H_5Sn)_7(CH_3COO)(OH)_{19}\right]^+ \quad \text{ou } Y_{7,1,19}$$

obtenu par acidification progressive et accompagné, suivant le pH et q, de quantités toujours assez faibles de complexes

$$\left[(C_2H_5Sn)_{14}(CH_3COO)(OH)_{39}\right]^{2+} \quad \text{ou } Y_{14,1,39}$$

$$\left[(C_2H_5Sn)_3(CH_3COO)(OH)_8\right] \quad \text{ou } Y_{3,1,8}$$

Dans les conditions polarographiques, suivant les concentrations en acétate et en organostannique, la solution peut contenir les quatre espèces précédentes en équilibre avec l'ion électroactif

$$\left[(C_2H_5Sn)_4(CH_3COO)_2(OH)_9\right]^+ \quad \text{ou } Y_{4,2,9}$$

Seule la constante d'équilibre entre les deux composés heptacondensés a pu être calculée.

II - ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - CO_3^{2-} - OH^-

L'utilisation des tampons carbonate-hydrogénocarbonate, lors de l'étude polarographique du système palladium (II) - éthyltrichlorostannane en milieu faiblement basique ($8,5 < pH < 11$), nous conduit à essayer de déterminer les formules des complexes qui doivent se former entre les ions éthylétain (IV) et carbonate.

Dans les conditions polarographiques ($c < 5.10^{-4}$, $|Z| + |ZH| > 5.10^{-2}$), les entités formées très lentement (1 mois à 40C) ne sont pas réductibles sur goutte de mercure, les complexes attendus doivent donc être étudiés par potentiométrie.

Les courbes de titrage des mélanges $C_2H_5Sn^{3+}$ - CO_3^{2-} - OH^- sont tracées point par point ; des équilibres apparents sont atteints au bout de 4 jours à 40C. Elles présentent (fig.4), quels que soient q et c, une cassure en $\bar{x}' = 3,67$ caractéristique de la formation quantitative d'un composé défini.

1) Composé défini en $\bar{x}' = 3,67$

La formule de ce composé est déterminée par titrage cryométrique dans l'eutectique nitrate de potassium-eau ; les solutions analysées, amenées à pH 11,5 par addition de potasse, contiennent par litre

c mole de $C_2H_5Sn(NO_3)_3$ et qc mole de K_2CO_3.

Le rapport entre l'abaissement $\Delta\theta$ de température et le produit de la constante cryoscopique K du solvant par la concentration est toujours égal à $(q + 1/3)$.

L'espèce formée quantitativement en $\bar{x}' = 3,67$ n'est pas un complexe carbonato, mais un ion hydroxo tricondensé de basicité p/n égale à 3,67 ; il s'écrit donc

$$\left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_{11}\right]^{2-} \quad \text{ou } X_{3,11}$$

Or, en milieu hydroalcoolique (pH # 11), il a été montré (4) que l'acide $X_{n,3n}$ plus ou moins polymérisé est accompagné d'un anion tricondensé de basicité 10/3.

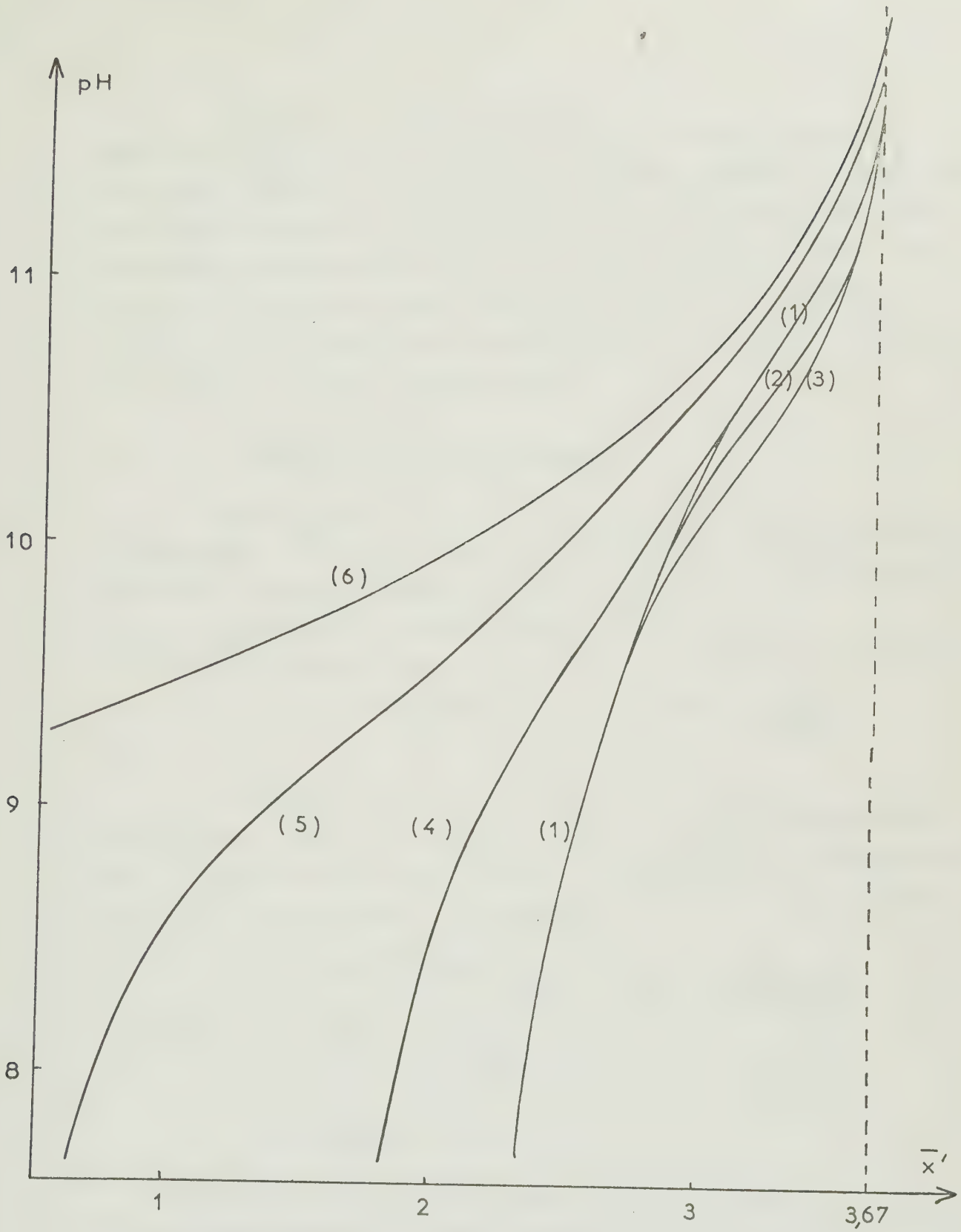


Figure 4 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -CO_3^{2-}-OH^-. Courbes de titrage pH = f($\bar{x}'$) ; NaCl μ = 1 ; 4 j à 40C.

(1) c = 3.10^{-2}, q = 0,5 ; (2) c = $1,5.10^{-2}$, q = 0,5 ;

(3) c = $0,75.10^{-2}$, q = 0,5 ; (4) c = 3.10^{-2}, q = 1 ;

(5) c = 3.10^{-2}, q = 2 ; (6) c = 3.10^{-2}, q = 4.

Pour plus de clarté, les points expérimentaux ne sont pas indiqués

L'addition de méthanol à une solution aqueuse provoque une augmentation du pH à c et $\bar{x}'$ donnés ; il est donc possible de tracer dans l'eau, les courbes de titrage pour des valeurs de $\bar{x}'$ plus élevées, sans que l'erreur alcaline de l'électrode de verre intervienne de façon trop importante. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant d'observer la formation d'une espèce de même condensation, mais de basicité supérieure. Il n'est d'ailleurs pas rigoureusement certain que l'anion $X_{3,11}$ ne puisse pas apparaître en milieu hydroalcoolique.

2) Etude de l'acidification de $X_{3,11}$

Nous désignerons par Z et ZH les ions CO_3^{2-} et CO_3H^- et par ZH_2 le dioxyde de carbone qui a, dans le solvant employé, une solubilité bien supérieure à la quantité formée au-dessus de pH 8.

Les constantes d'acidité "apparentes" de ZH_2 dans les conditions expérimentales employées sont

$$k_1 = 10^{-5,87} = \frac{|ZH| . (H^+)}{|ZH_2|} \quad \text{et} \quad k_2 = 10^{-9,49} = \frac{|Z| . (H^+)}{|ZH|}$$

La méthode de la surface potentiométrique peut être appliquée aux courbes pH = f($\bar{x}'$) si l'on néglige l'erreur alcaline de l'électrode de verre ; l'état de référence choisi étant le système parfaitement défini : $X_{3,11} + CO_3^{2-}$. Les relations (4) deviennent

$$(11) \quad \begin{cases} -\log \frac{3|X_{3,11}|}{c} = 3 \left[S - q \frac{\partial S}{\partial q} + 0,43 \frac{\partial S}{\partial \log c} \right] \\ - \frac{\partial S}{\partial q} = \log \frac{|Z|}{|Z|_{3,67}} \\ \frac{\partial S}{\partial \log c} = q + \frac{1}{3} - \frac{N}{c} \end{cases}$$

On peut en déduire, pour toutes les espèces différentes de $X_{3,11}$, la condensation moyenne $\bar{n}$, la basicité moyenne $\bar{p}$ et le nombre moyen $\bar{z}$ d'ions carbonate complexés.

Le point d'équivalence étant observé en milieu assez basique, le terme $|OH^-|/c$ est important devant x' et l'erreur alcaline de l'électrode n'est pas totalement négligeable. La précision sur la mesure de S et de ses dérivées par rapport à q et log c est donc beaucoup plus faible que pour le système précédent, l'erreur relative est au moins égale à 2 %.

Des complexes carbonato se forment puisque la concentration $|Z|_{complexé}$ est bien supérieure à l'erreur commise sur sa mesure. On se trouve donc en solution en présence

- des espèces en équilibre avec $X_{3,11}$ en l'absence de carbonate, c'est-à-dire $X_{3,10}$, $X_{n,3n}$ et les cations $X_{8,23}$ et $X_{10,28}$ (4),
- et de complexes carbonato.

La complexité du système et l'incertitude sur les concentrations calculées grâce aux relations (11) rend illusoire, tout essai de détermination des formules des espèces formées entre l'organostannique et les ions carbonate. Nous avons donc été dans l'impossibilité d'étudier celles-ci.

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^-

Quelques auteurs (5, 17, 19, 20) ont montré que l'action du nitrate d'argent, en solution alcoolique, sur des dérivés organostanniques tétrasubstitués $(C_6H_5)_n(C_2H_5)_{4-n}Sn$ ne s'accompagne pas de la coupure des liaisons phényl-étain. Dans les conditions de notre étude, la liaison carbone -étain de l'ion éthylétain(IV) n'est pas coupée par les ions argent (I). Les concentrations initiales c_o et $Q_o c_o$ sont donc égales à c et Qc.

Le système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^- a été étudié essentiellement par potentiométrie. Les équilibres étant assez longs à atteindre (1 semaine à 40C), les courbes de titrage pcH = $f(\bar{x}')$ sont donc tracées point par point. Leur examen (fig.5a) montre qu'un composé défini se forme en milieu faiblement acide pour des valeurs de $\bar{x}'$ légèrement supérieures à 2,7.

I - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION |Ag|

La mesure du potentiel E de la pile constituée par une électrode à cristal de sulfure d'argent ORION 9416 et par une électrode de référence séparée par un pont en agar-agar permet de déterminer l'activité des ions Ag^+ qui est, en fait, proportionnelle à leur concentration |Ag| puisque la force ionique est constante et égale à 1.

A 25C, en milieu neutre ou acide, le potentiel E varie de 59,2 mV par unité pAg tant que la concentration en Ag^+ est comprise entre 10^{-1} et 10^{-4} mol.l^{-1}. En solution acide, E varie non seulement avec pAg mais également avec le pcH (fig.1b). Une interférence entre les protons et le cristal de sulfure d'argent est probable.

La reproductibilité des mesures même en solution acide permet d'atteindre la concentration |Ag|. Pour cela, il suffit de déterminer, à chaque pcH, la valeur e dans la formule de NERNST:

$$E \text{ (en mV)} = e - 59{,}2\ pAg$$

en se reportant à une courbe d'étalonnage E = f(pcH) à pAg donné.

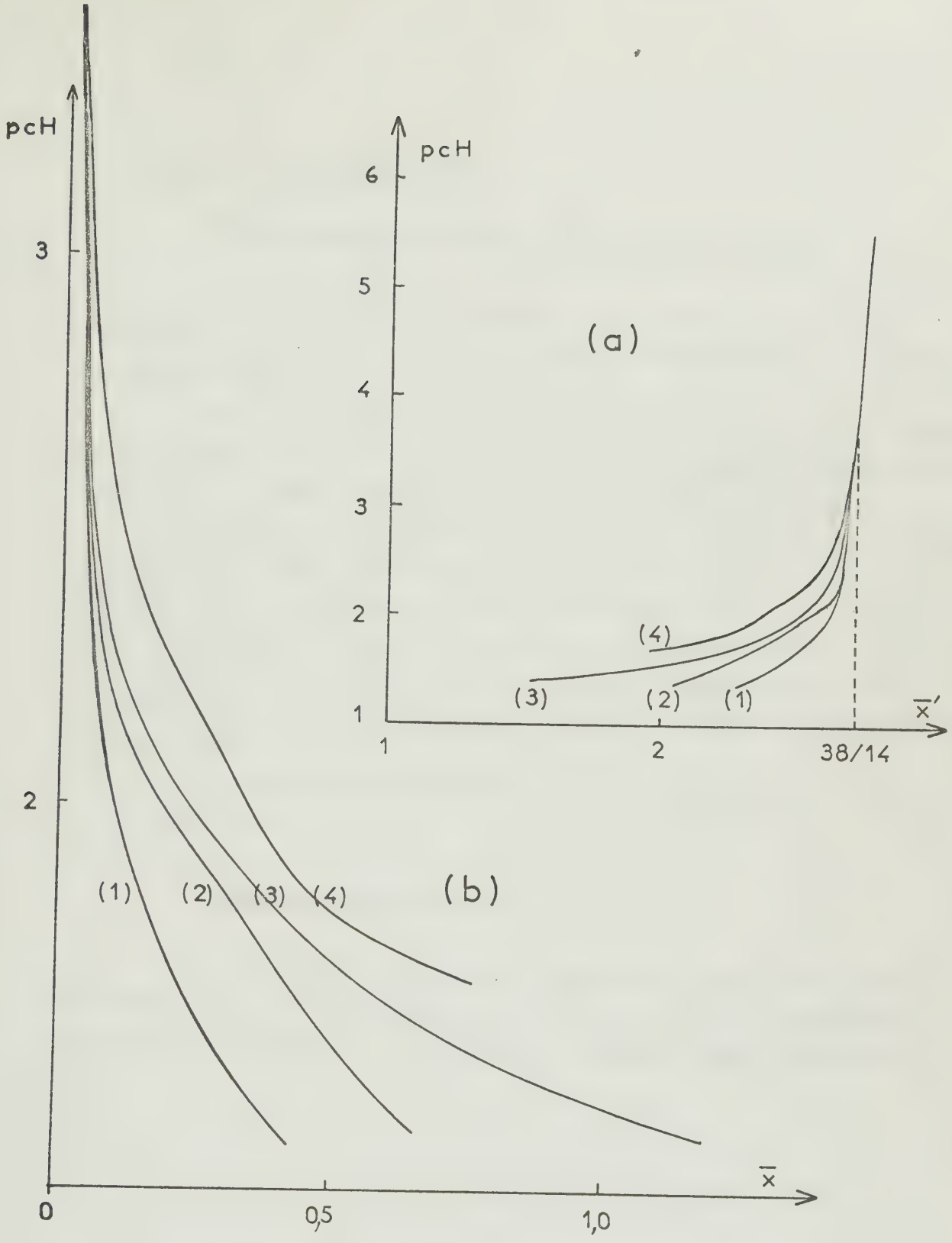


Figure 5 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Ag^+ -OH^-. Courbes de titrage

(a) pcH = $f(\overline{x'})$; (b) pcH = $f(\overline{x})$; Q = 0,108 ; $NaClO_4$ μ = 1 ; 7j à 40C.

(1) c = 5.10^{-2} ; (2) c = $2,5.10^{-2}$; (3) c = $1,25.10^{-2}$;

(4) c = $0,625.10^{-2}$.

Pour plus de clarté, les points expérimentaux ne sont pas indiqués.

II - ETUDE AU POINT D'EQUIVALENCE

1) Courbes de titrage pcH = f($\bar{x}'$) et |Ag| = f(pcH)

Les courbes de titrage tracées à Q constant et c variable présentent toutes vers pcH 4,5, une cassure caractéristique de la formation d'un composé défini.

Les variations de |Ag| et $\bar{\chi}$ en fonction du pcH (fig.6) montrent que la solution contient des complexes argent(I)-organostannique de formule générale $M_{n,m,p}$ parmi lesquels figure le composé défini précédent.

En milieu acide (pcH $< 1,5$), la précision des mesures est faible. Au voisinage du point d'équivalence, il est difficile d'avoir un grand nombre de points expérimentaux ; une faible augmentation de x' provoquant une grande variation du pcH, cependant en partie compensée par le terme $|H^+|/c$ qui est d'autant plus important que la solution est plus diluée. $\bar{\chi}$ est alors pour la solution la plus diluée ($c = 0,625.10^{-2}$) compris entre 0,075 et 0,065.

Le complexe formé quantitativement en $\bar{x}' \# 2,7$ s'écrit donc $M_{n,m,p}$ avec $13 < n/m < 15$.

2) Titrage de $C_2H_5Sn^{3+}$ par Ag^+

Afin de préciser la valeur du rapport m/n, nous avons titré, au voisinage du point d'équivalence une solution de nitrate d'éthylétain contenant 2,6 équivalents de soude par le nitrate d'argent (Tableau 2).

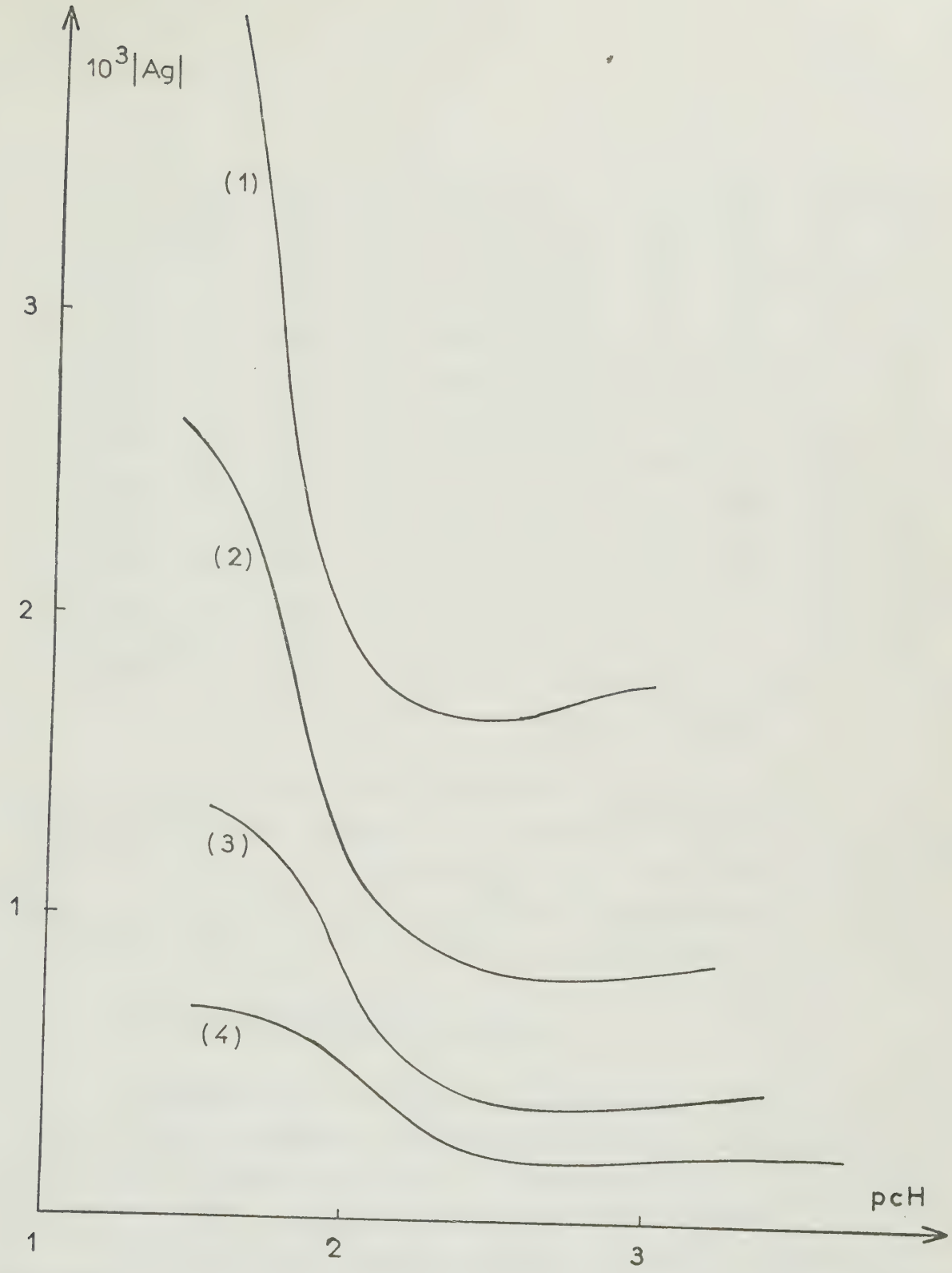


Figure 6 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Ag^+ -OH^-. Variation de $|Ag|$ en fonction du pcH ; Q = 0,108 ; $NaClO_4$ μ = 1 ; 7j à 40C.

(1) c = 5.10^{-2} ; (2) c = $2,5.10^{-2}$; (3) c = $1,25.10^{-2}$;

(4) c = $0,625.10^{-2}$.

Pour plus de clarté, les points expérimentaux ne sont pas indiqués.

Q	pAg	$\bar{\chi}$	pcH	$\bar{x}'$	Q	pAg	$\bar{\chi}$	pcH	$\bar{x}'$
0,003	5,05	0,003	2,51	2,63	0,103	2,50	0,072	1,96	2,71
0,013	5,19	0,013	2,46	2,63	0,113	2,39	0,072	1,88	2,63
0,023	5,10	0,023	2,40	2,64	0,123	2,25	0,067	1,99	2,70
0,033	5,04	0,033	2,41	2,64	0,133	2,20	0,071	1,82	2,75
0,043	4,80	0,043	2,15	2,67	0,143	2,10	0,064	1,89	2,73
0,053	4,56	0,053	2,27	2,66	0,153	2,09	0,071	1,82	2,75
0,063	3,38	0,059	2,01	2,70	0,163	2,02	0,068	2,09	2,68
0,073	3,01	0,064	2,14	2,67	0,173	1,98	0,069	1,91	2,72
0,083	2,84	0,069	2,00	2,70	0,183	1,96	0,073	1,86	2,74
0,093	2,56	0,066	1,93	2,72	0,193	1,91	0,071	1,91	2,72

Tableau 2 : Titrage de $C_2H_5Sn(NO_3)_3$ par $AgNO_3$; c = 0,1 ; x' = 2,6 ; ν = 1 par addition de $NaClO_4$.

Pour des valeurs de Q supérieures à 0,083, $\bar{\chi}$, pcH et $\bar{x}'$ deviennent sensiblement constants et la concentration en ion argent(I) libre croît. La totalité de l'organostannique est donc sous forme de complexe $M_{n,m,p}$; les moyennes des valeurs de $\bar{\chi}$ et $\bar{x}'$, respectivement 0,070 et 2,71, sont en accord avec celles déduites au paragraphe 1.

3) Titrage ampérométrique à pH 4,5

L'addition d'un grand excès d'ion éthylétain (IV) à une solution d'argent (I) dans un tampon acide acétique-acétate de sodium entraîne, en polarographie sur goutte de mercure, la disparition de la vague de réduction des ions argent situés au potentiel d'oxydation du mercure.

Si la formule du composé défini $M_{n,m,p}$ n'est pas affectée par la présence du tampon "acétate", celle-ci peut être déduite du titrage ampérométrique à -0,4V des ions argent (I) par l'organostannique qui est électro-inactif à ce potentiel. Cette méthode présente de plus, l'avantage de pouvoir effectuer les mesures en milieu tamponné à un pH très voisin de celui du point d'équivalence.

La courbe obtenue (fig.7) présente une cassure pour une valeur de n/m proche de 14.

Pour Q compris entre 0 et 0,072, une petite vague de réduction des ions Ag^+ libres apparaît. Deux explications sont possibles.

- Si l'on admet la formation quantitative du complexe $M_{n,m,p}$ électroinactif à -0,4V, le faible courant observé serait dû à un déplacement de l'équilibre de dissociation du complexe $M_{n,m,p}$ en organostannique polymérisé et en ions argent (I) libres. La vague devrait alors posséder un caractère cinétique.

- La complexation de l'ion éthylétain (IV) par les ions acétate pourrait s'opposer partiellement à la formation de l'entité $M_{n,m,p}$. La vague attribuée alors à la réduction du cation Ag^+ libre devrait être contrôlée par la diffusion.

Le courant étant très faible, il n'a pas été possible de déterminer les coefficients x et γ et par conséquent de choisir entre ces deux hypothèses.

4) Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'un complexe $M_{n,m,p}$ se forme quantitativement en milieu légèrement acide. Les valeurs trouvées pour le rapport m/n nous font hésiter entre les formules suivantes :

$\left[(C_2H_5Sn)_{13}Ag(OH)_{35}\right]^{5+}$ ou $M_{13,1,35}$ p/n = 2,692

$\left[(C_2H_5Sn)_{14}Ag(OH)_{38}\right]^{5+}$ ou $M_{14,1,38}$ p/n = 2,714

$\left[(C_2H_5Sn)_{15}Ag(OH)_{41}\right]^{5+}$ ou $M_{15,1,41}$ p/n = 2,733

La formation de $M_{14,1,38}$ semble la plus probable, sa basicité p/n correspond bien à la valeur de $\bar{x}'$ au point d'équivalence. Elle peut correspondre de plus, à un ion argent bicoordiné par deux entités heptacondensées $X_{7,19}$; remarquons que cette condensation a été observée pour les complexes éthyltrichlorostannane-acétate-OH^- dans l'eau.

Les valeurs de m supérieures à 1 conduisent à des complexes cationiques très fortement chargés ce qui semble très improbable dans cette zone de pH.

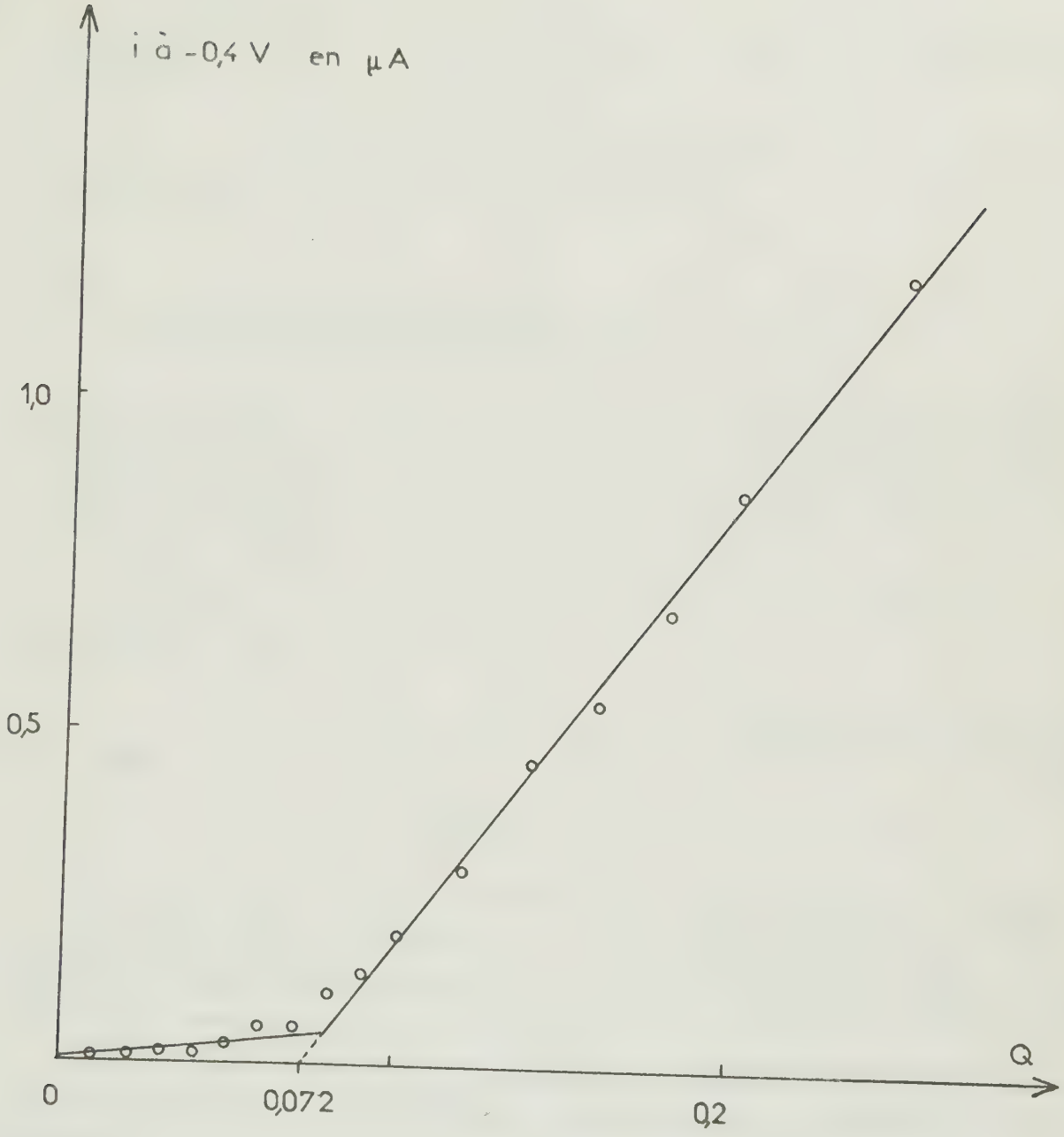


Figure 7 : Titrage ampérométrique de $C_2H_5Sn^{3+}$ par Ag^+ dans le tampon "acétate" : $|Z| = 2.10^{-2}$, $|ZH| = 2.10^{-2}$; $NaClO_4$ $\mu = 1$; $c = 10^{-3}$.

Nous admettrons donc dans la suite de cette étude qu'une espèce de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{14}Ag(OH)_{38}\right]^{5+} \text{ ou } M_{14,1,38}$$

se forme quantitativement en $\bar{x}' = 2,714 = 38/14$.

III - ETUDE DE L'ACIDIFICATION DE $M_{14,1,38}$

L'état de référence choisi pour la mesure des surfaces potentiométriques réduites S est le mélange parfaitement défini : $M_{14,1,38} + Ag^+$. Nous désignerons dans la suite par $c\bar{x}$ le nombre d'ions H^+ réellement combinés dans une solution contenant initialement par litre :

Qc mole de $AgNO_3$, c mole de $C_2H_5Sn(NO_3)_3$ et 38c/14 ions-g OH^-

$\bar{x} = 38/14 - \bar{x}'$.

Les relations (5) deviennent :

$$(12)\quad \begin{cases} -\log \frac{14}{c} \left|M_{14,1,38}\right| = 14 \left[S + 0,43 \frac{\partial S}{\partial \log c} + (Q - \frac{1}{14}) \log \frac{|Ag|}{(Q-\frac{1}{14})c} \right. \\ N = Qc - c \frac{\partial S}{\partial \log c} \end{cases}$$

Elles permettent de calculer à tout pcH, $\left|M_{14,1,38}\right|$, le nombre de particules N et les quantités a, u, b et d (relations (13)) d'où l'on déduit la condensation moyenne $\bar{n}$, la basicité moyenne $\bar{p}$ et le nombre moyen $\bar{m}$ d'argent complexé.

$\bar{n}$, $\bar{m}$ et $\bar{p}$ varient avec le pcH et la concentration (Tableau 3). La solution contient donc, à côté du complexe $M_{14,1,38}$, plusieurs autres entités :

- des espèces de formule générale $X_{n,p}$
- et de nouveaux complexes argent-organostannique.

pcH	$\bar{x}$	u	a	b	d	$\bar{n}$	$\bar{p}$
			$c = 5.10^{-2}$				
3,0	0,031	0,4182	0,0304	1,1041	0,0304	13,7	2,64
2,9	0,034	0,4730	0,0348	1,2499	0,0348	13,6	2,64
2,8	0,037	0,5259	0,0391	1,3904	0,0391	13,4	2,64
2,7	0,041	0,5776	0,0435	1,5268	0,0435	13,3	2,64
2,6	0,046	0,6292	0,0482	1,6623	0,0482	13,1	2,64
2,5	0,051	0,6807	0,0519	1,7966	0,0519	13,1	2,64
			$c = 2,5.10^{-2}$				
3,0	0,031	0,3878	0,0317	1,0216	0,0317	12,2	2,63
2,9	0,034	0,4435	0,0363	1,1698	0,0363	12,2	2,64
2,8	0,037	0,5009	0,0407	1,3226	0,0405	12,3	2,64
2,7	0,041	0,5583	0,0451	1,4744	0,0444	12,4	2,64
2,6	0,046	0,6140	0,0495	1,6211	0,0481	12,4	2,64
2,5	0,051	0,6682	0,0538	1,7627	0,0511	12,4	2,64
2,4	0,058	0,7176	0,0584	1,8898	0,0538	12,3	2,63
2,2	0,084	0,8064	0,0698	2,1048	0,0569	11,6	2,61
2,0	0,190	0,8906	0,0957	2,2273	0,0534	9,3	2,50
1,8	0,335	0,9635	0,1355	2,2802	0,0318	7,1	2,37
1,7	0,400	0,9810	0,1688	2,2627	0,0211	5,8	2,31
1,6	0,475	0,9903	0,2160	2,2130	0,0110	4,6	2,23
1,5	0,555	0,9948	0,2879	2,1452	0,0060	3,5	2,16
1,4	0,660	0,9967	0,3964	2,0453	0,0053	2,5	2,05
			$c = 1,25.10^{-2}$				
3,0	0,031	0,3626	0,0326	0,9532	0,0313	11,1	2,63
2,9	0,034	0,4153	0,0376	1,0932	0,0354	11,1	2,63
2,8	0,039	0,4664	0,0430	1,2269	0,0395	10,8	2,63
2,7	0,045	0,5191	0,0491	1,3640	0,0432	10,6	2,63
2,6	0,051	0,5695	0,0558	1,4948	0,0468	10,2	2,63
2,5	0,060	0,6226	0,0632	1,6299	0,0498	9,9	2,62
2,4	0,071	0,6781	0,0712	1,7696	0,0518	9,5	2,61
2,2	0,115	0,7861	0,0910	2,0187	0,0511	8,6	2,57
2,0	0,240	0,9085	0,1128	2,2259	0,0375	8,1	2,45
1,9	0,315	0,9563	0,1205	2,2807	0,0265	7,9	2,38
1,8	0,400	0,9833	0,1269	2,2690	0,0124	7,8	2,31
1,7	0,510	0,9941	0,1545	2,1883	0,0064	6,4	2,20

Tableau 3 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^-, μ = 1 par addition de NaClO$_4$; Q = 0,108.

$$(13)\quad \begin{cases} cu = c - 14|M_{14,1,38}| = \sum n|M_{n,m,p}| + \sum n|X_{n,p}| \\ ca = Qc - |Ag| - |M_{14,1,38}| - c\partial S/\partial \log c = \sum |M_{n,m,p}| + \sum |X_{n,p}| \\ cb = 38cu/14 - c\bar{x} = \sum p|M_{n,m,p}| + \sum p|X_{n,p}| \\ cd = Qc - |Ag| - |M_{14,1,38}| = \sum m|M_{n,m,p}| \\ \bar{n} = u/a \ ; \ \bar{m} = d/a \ ; \ \bar{p} = b/u. \end{cases}$$

L'étude, en milieu hydroalcoolique, des réactions d'hydrolyse de l'ion éthylétain (IV) (2) montre que dans ces conditions de pH, sont formés les polycations

$$\left[(C_2H_5Sn)_{10}(OH)_{27}\right]^{3+},\ \left[(C_2H_5Sn)_6(OH)_{15}\right]^{3+} \text{ et } \left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_6\right]^{3+}$$

ou $X_{10,27}$ $X_{6,15}$ $X_{3,6}$

Cinq espèces au moins participent aux équilibres. Certaines hypothèses que nous envisagerons tout d'abord ne peuvent être retenues.

1) Nombre et nature des complexes $M_{n,m,p}$ présents en solution

Des complexes de formule générale $M_{n,m,p}$ sont en équilibre avec $M_{14,1,38}$.

$$(14)\quad \begin{cases} M_{14,1,38} + (\frac{14m}{n} - 1)Ag^+ + (38 - \frac{14p}{n})H^+ \rightleftharpoons \\ \qquad \frac{14}{n} M_{n,m,p} + (38 - \frac{14p}{n})H_2O \\ \text{avec } -\log K_{14,n} = \\ \log|M_{14,1,38}| + (\frac{14m}{n} - 1)\log|Ag| - (38 - \frac{14p}{n})pcH - \frac{14}{n}\log|M_{n,m,p}| \end{cases}$$

a) m ne peut être toujours égal à 1

Dans l'hypothèse m = 1, la différence c(a-d) donne la concentration des espèces $X_{n,p}$.

A pcH supérieur à 2,5, les courbes de titrage des solutions les plus concentrées ($c = 5.10^{-2}$ et $2,5.10^{-2}$) coïncident ; la dérivée $\partial S/\partial \log c$ est donc nulle et tout l'organostannique est engagé dans les

complexes $M_{n,1,p}$. La condensation moyenne $\bar{n}$ variant, il existe au moins deux entités en équilibre avec $M_{14,1,38}$.

Le sens de variation du rapport $|M_{n,1,p}|/c$ avec la concentration et la condensation n, à pcH donné, est connu (Tableau 4) grâce à la relation (**14**) et au calcul de la quantité,

$$\log \frac{1}{c} |M_{14,1,38}| + (\frac{14}{n} - 1) \log \frac{|Ag|}{c}$$

A pcH 2,5 et par dilution, ce rapport passe par un minimum pour une condensation inférieure à 4.

Expérimentalement à pcH constant, nous constatons qu'il diminue légèrement avec la concentration. Pour rendre compte de cette observation, il faut supposer la formation de deux complexes de condensation, l'une inférieure à 4, l'autre supérieure ; $\bar{n}$ devrait donc croître par dilution, ce qui n'est pas, bien entendu, observé.

L'hypothèse m = 1 est donc à rejeter.

n	$\log \frac{1}{c}\|M_{14,1,38}\| + (\frac{14}{n} - 1) \log \frac{\|Ag\|}{c}$		
	$c = 1{,}25.10^{-2}$	$c = 2{,}5.10^{-2}$	$c = 5.10^{-2}$
14	-1,569	-1,625	-1,642
13	-1,685	-1,739	-1,756
12	-1,820	-1,872	-1,888
11	-1,980	-2,029	-2,045
10	-2,172	-2,217	-2,233
9	-2,406	-2,447	-2,463
8	-2,699	-2,734	-2,750
7	-3,075	-3,104	-3,119
6	-3,577	-3,597	-3,612
5	-4,280	-4,287	-4,302
4	-5,270	-5,322	-5,336
3	-7,091	-7,048	-7,060
2	-10,604	-10,498	-10,507
1	-21,145	-20,850	-20,850

Tableau 4 : Prévision de la variation du rapport $|M_{n,1,p}|/c$ en fonction de la condensation n - pcH = 2,5.

b) Il ne peut exister en solution un complexe unique $M_{n,m,p}$ avec m supérieur à 1

La concentration de cette espèce est alors égale à cd/m. Pour un pcH donné et pour chaque valeur de m supérieure à 1, peuvent être calculées

- les quantités $\log|M_{14,1,38}| - \log|Ag|$ et

$$\log|M_{n,m,p}| - m \log|Ag|$$

- et leurs variations respectives Δ_1 et Δ_2 pour deux concentrations différentes.

L'équation (14) montre que, quel que soit le pcH, le rapport Δ_1 / Δ_2 est constant et égal à 14/n. Ceci n'est jamais vérifié expérimentalement, la condensation n est toujours fonction du pcH et est trop élevée ($n > 80$ pour $m = 2$).

Cette hypothèse est donc également à rejeter.

Par conséquent, la solution contient au moins deux complexes en solution tels que l'un d'entre eux ou les deux contiennent plus d'un ion Ag^+.

2) Formules de ces complexes

Dans la zone de pH étudié, les complexes $M_{n,m,p}$ supposés exister au nombre de deux et notés M_1 et M_2 sont en équilibre avec les polycations $X_{10,27}$, $X_{6,15}$ et $X_{3,6}$ qui portent tous les trois, trois charges positives.

Pour la solution la plus diluée ($c = 1{,}25.10^{-2}$) et pour des pcH supérieurs à 2,3, le rapport $\left[3(u-a) - b\right] / d$ (Tableau 5) défini par les équations (15) est sensiblement constant et égal à 1.

$$(15) \qquad \begin{cases} c\left[3(u-a) - b\right] = \left[3(n_1-1) - p_1\right]|M_1| + \left[3(n_2-1) - p_2\right]|M_2| \\ cd = m_1|M_1| + m_2|M_2| \end{cases}$$

pcH	$\frac{3(u-a) - b}{d}$	$\frac{u - 11d}{d}$	$\frac{b - 29d}{u - 11d}$	$-pK_{14,22}$	$-pK_{14,11}$
$c = 5.10^{-2}$					
3,0	1,95	2,76	2,66	4,6	2,7
2,9	1,86	2,59	2,67	4,5	2,7
2,8	1,79	2,45	2,68	4,5	2,8
2,7	1,74	2,28	2,68	4,4	2,8
2,6	1,67	2,05	2,67	4,4	2,9
2,5	1,73	2,11	2,66	4,4	2,8
$c = 2,5.10^{-2}$					
3,0	1,47	1,23	2,62	4,5	3,0
2,9	1,43	1,22	2,65	4,5	3,0
2,8	1,43	1,37	2,67	4,5	3,0
2,7	1,47	1,57	2,67	4,5	2,9
2,6	1,50	1,77	2,66	4,4	2,9
2,5	1,58	2,08	2,65	4,4	2,9
$c = 1,25.10^{-2}$					
3,0	1,18	0,58	2,49		3,1
2,9	1,13	0,73	2,57		3,1
2,8	1,10	0,81	2,55		3,1
2,7	1,07	1,02	2,53		3,1
2,6	0,99	1,17	2,52		3,1
2,5	0,97	1,50	2,48		3,0
2,4	0,99	2,09	2,47		3,0
2,3	1,01	2,85	2,44		3,0

Tableau 5 : Etude du système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^- ; $\mu = 1$ par addition de $NaClO_4$; détermination des constantes de stabilité des complexes $M_{11,1,29}$ et $M_{22,2,58}$.

La dilution entraînant souvent une réduction du nombre des espèces en solution par dépolymérisation des complexes, il est probable que dans ces conditions, il n'existe à côté du composé $M_{14,1,38}$ que l'entité M_2. Les valeurs de n_2,m_2 et p_2 sont donc liées par la relation :

$$3(n_2 - 1) - p_2 = m_2$$

De plus, la concentration de M_2 qui est égale à cd/m_2 passe par un maximum pour $\bar{x}$ voisin de 0,086, ce qui correspond à une basicité

$$p_2/n_2 = 2,63$$

Quand le pcH croît, si la concentration en $X_{n,p}$ est négligeable, les rapports u/d et d/a qui tendent vers 11 et 1 sont égaux à la condensation et au nombre d'argent complexé dans M_2. La basicité p_2 déduite de la relation $3(n_2 - 1) - m_2 = p_2$ est égale à 2,64, ce qui est bien en accord avec la position du maximum de d. Le complexe M_2 s'écrit donc

$$\left[(C_2H_5Sn)_{11}Ag(OH)_{29}\right]^{5+} \text{ ou } M_{11,1,29}$$

Pour les autres concentrations, les expressions (**15**) deviennent alors

$$\left[3(n_1 - 1) - p_1 - m_1\right] |M_1| = c\left[3(u-a) - b - d\right]$$

Les quantités Δ_1 et Δ_2 définies précédemment et relatives au complexe M_1 peuvent être calculées pour chaque pcH et chaque valeur de m_1. Tant que la concentration $|M_1|$ est appréciable (c'est-à-dire pcH $>$ 2,7 c = 5.10^{-2} et $2,5.10^{-2}$), nous obtenons les couples suivants de valeurs

$$(m_1 = 1; n_1 < 0); (m_1 = 2; n_1 = 22); (m_1 = 3; 75 < n_1 < 95)$$

Seule la condensation 22 associée à m_1 égal à 2 est à retenir. La basicité moyenne, pratiquement constante dans cette zone et égale à 2,64 conduit à $p_1 = 58$.

Le complexe M_1 qui se forme dans les solutions les plus concentrées s'écrit donc

$$\left[(C_2H_5Sn)_{22}Ag_2(OH)_{58}\right]^{10+} \text{ ou } M_{22,2,58}$$

Le rapport (b-29d)/(u-11d) qui donne la basicité moyenne des espèces $X_{n,p}$ en équilibre avec les complexes $M_{14,1,38}$, $M_{22,2,58}$ et $M_{11,1,29}$ (Tableau 5) montre qu'au-dessus de pcH 2,5 et pour c égal à 5.10^{-2} et $2,5.10^{-2}$, $X_{n,p}$ s'écrit $X_{10,27}$. Il est alors possible, à partir de u, a et d de calculer les concentrations des différentes entités présentes en solution et les constantes d'équilibres des réactions (**16**) et (**17**).

(**16**)
$$\begin{cases} M_{14,1,38} + \frac{3}{11} Ag^+ + \frac{12}{11} H^+ \rightleftharpoons \frac{14}{11} M_{11,1,29} + \frac{12}{11} H_2O \\ K_{14,11} = |M_{11,1,29}|^{14/11} . |M_{14,1,38}|^{-1} . |Ag|^{-3/11} . |H^+|^{-12/11} \end{cases}$$

(**17**)
$$\begin{cases} M_{14,1,38} + \frac{3}{11} Ag^+ + \frac{12}{11} H^+ \rightleftharpoons \frac{7}{11} M_{22,2,58} + \frac{12}{11} H_2O \\ K_{14,22} = |M_{22,2,58}|^{7/11} . |M_{14,1,38}|^{-1} . |Ag|^{-3/11} . |H^+|^{-12/11} \end{cases}$$

Les valeurs trouvées (tableau 5) sont sensiblement indépendantes du pcH et de la concentration.

Il n'est pas possible de calculer les constantes d'équilibre en milieu plus acide. En effet, les cations $X_{6,15}$ et $X_{3,6}$ apparaissant, nous avons alors en solution cinq entités différentes à côté de $M_{14,1,38}$ et ne disposant que de 4 équations, nous ne pouvons déterminer leurs concentrations.

Enfin, les valeurs aberrantes de la quantité $\left[3(u-a) - b\right]$ pour des pcH inférieurs à 2,1 pourraient être dues à la formation d'une espèce $X_{n,p}$ ne portant pas trois charges positives. La valeur de la condensation moyenne en milieu acide (pcH = 1,4 c = $2,5.10^{-2}$) montre que le cation mononucléaire $X_{1,2}$, déjà observé pour l'éthyltrichlorostannane seul (2), apparaît.

IV - CONCLUSION

L'étude potentiométrique du système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Ag^+ - OH^- montre qu'un complexe de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{14}Ag(OH)_{38}\right]^{5+} \text{ ou } M_{14,1,38}$$

se forme quantitativement en milieu faiblement acide. Par acidification, il se décompose en donnant en milieu dilué l'entité

$$\left[(C_2H_5Sn)_{11}Ag(OH)_{29}\right]^{5+} \quad \text{ou} \quad M_{11,1,29}$$

et en solution concentrée également le dimère

$$\left[(C_2H_5Sn)_{22}Ag_2(OH)_{58}\right]^{10+} \quad \text{ou} \quad M_{22,2,58}$$

Les polycations

$$\left[(C_2H_5Sn)_{10}(OH)_{27}\right]^{3+}, \quad \left[(C_2H_5Sn)_6(OH)_{15}\right]^{3+} \text{ et } \left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_6\right]^{3+}$$

ou $X_{10,27}$ $X_{6,15}$ $X_{3,6}$

sont en équilibre avec ces trois complexes.

Les deux constantes de formation de $M_{11,1,29}$ et $M_{22,2,58}$ à partir de $M_{14,1,38}$ ont pu être évaluées approximativement.

L'impossibilité d'isoler ces complexes ne permet pas de préciser leur structure. Elle doit cependant être caractérisée, pour les complexes monoargentiques par un assemblage d'octaèdres $C_2H_5Sn(OH)_5$ ou de tétraèdres $C_2H_5Sn(OH)_3$ autour de l'ion Ag^+ qui aurait une coordinence égale à 2 ou 4. La structure peut ressembler à celle des hétéropolyanions.

Remarquons de plus, que des complexes polyargentiques ont déjà été observés en milieu acide et qu'il est assez peu courant de rencontrer des complexes stables où l'argent est lié à l'oxygène (parmi ceux-ci, nous pouvons citer la complexation par les ions chromate (11)).

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - OH^-

Les sels mercuriques réagissent, dans des solvants organiques, sur de nombreux composés organostanniques tétrasubstitués, une ou plusieurs liaisons carbone-étain sont coupées (8, 9, 10, 14).

Dans l'eau, l'ion mercure (II) réagit sur les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain (IV) ; complexation et échange du radical éthyle, simultanément observés, sont étudiés par polarographie dans les tampons :

$$CH_3COOH - CH_3COONa - NaClO_4 \text{ - force ionique } \mu = 0,2.$$

Les diverses substances présentes en solution peuvent donc être complexées par le coordinat acétate Z en équilibre avec l'acide acétique ZH.

Les produits de départ et les ions éthylmercure et étain (IV) susceptibles de se former par réaction d'échange, ont un comportement polarographique connu. Celui de l'éthyltrichlorostannane vient d'être décrit. Rappelons les principaux résultats concernant les ions mercure (II), éthylmercure (II) et étain (IV).

I - COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DE Hg (II), C_2H_5Hg (II) et Sn (IV)

1) Hg (II)

L'ion Hg^{2+} est complexé par les acétates (21). D'après les résultats publiés, la forme prépondérante dans les tampons utilisés ($|Z| > 10^{-2}$) serait le complexe $\left[Hg(CH_3COO)_4\right]^{2-}$ qui sera noté en abrégé HgZ_4^{2-}.

Ce complexe est réduit suivant une vague de diffusion H (22), son potentiel de demi-vague varie entre 0,2 et 0,4V (fig.8a).

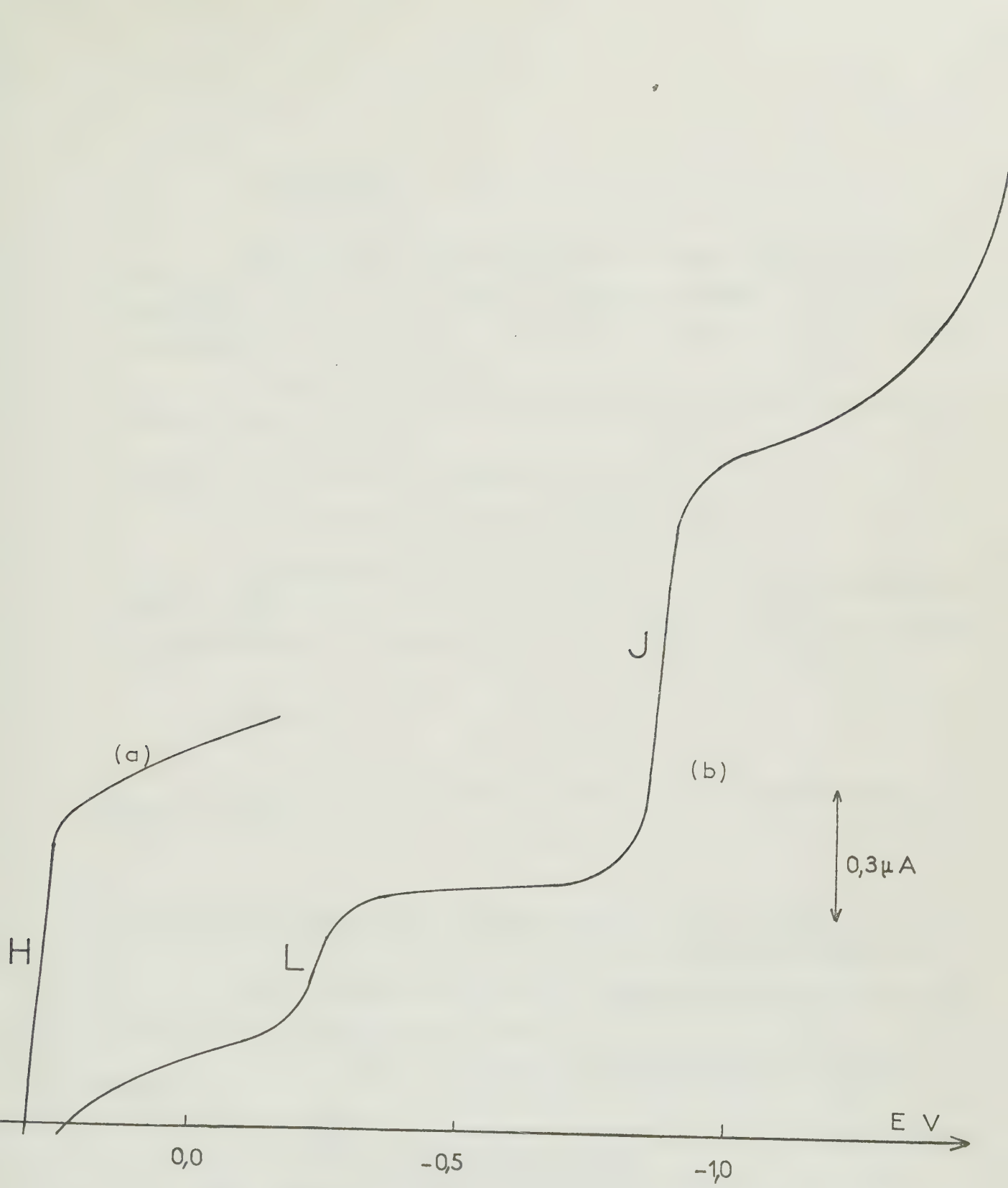


Figure 8 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Polarogrammes dans le tampon "acétate" : $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; $NaClO_4$ $\mu = 0,2$; pH = 5,3 ; 0,01 % gélatine.

(a) $Q_o c_o = 10^{-4}$

(b) $c_o = 2.10^{-4}$; $Q_o = 0,5$; 10 jours à 40C.

2) $\underline{C_2H_5Hg\ (II)}$

Les dérivés de l'ion $C_2H_5Hg^+$ sont facilement décelables par polarographie (23). En effet, dans les tampons "acétate", l'acétate d'éthylmercure est réduit selon une vague de diffusion L ($E^L_{1/2}$ = -0,26V) monoélectronique.

La réduction réversible est suivie de la dismutation rapide du radical formé.

(18)
$$\begin{cases} C_2H_5HgZ + e^- \rightleftharpoons C_2H_5Hg^{\cdot} + Z \\ 2\ C_2H_5Hg^{\cdot} \longrightarrow (C_2H_5)_2Hg + Hg \end{cases}$$

La réoxydation du radical éthylmercure n'est pas observable au cours du tracé en retour d'un polarogramme à variation linéaire de tension sur goutte pendante ; la réaction est donc apparemment irréversible.

3) $\underline{Sn\ (IV)}$

Dans les tampons acétate, l'étain (IV) n'est pas réductible sur goutte de mercure.

II - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - TAMPON "ACETATE"

L'action du mercure (II) sur l'organostannique dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on peut citer :

- la nature de l'électrolyte support et de la substance tampon,
- le pH,
- l'état de départ des réactifs.

Les réactions de complexation et d'hydrolyse sont en général plus rapides que les réactions d'échange du radical éthyle.

Après avoir décrit les polarogrammes tracés dans les conditions les plus favorables, nous étudierons l'influence de ces différents facteurs, puis, les complexes formés.

1) Polarogrammes des solutions $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - tampon "acétate"

Pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre, les solutions, préparées en ajoutant à 1 litre de tampon "acétate" (pH = 5,3 ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$)

$Q_o c_o$ mole de $Hg(ClO_4)_2$ et c_o mole de $C_2H_5Sn(ClO_4)_3$

sont portées 10 jours à 40C.

Les polarogrammes sont tracés en présence de 0,01 % de gélatine.

a) Attribution des vagues

Rappelons que la réduction de l'organostannique seul, dans les conditions utilisées, a lieu selon les vagues A et B caractérisées par :

- un courant i_A très faible (0,036 μA ; $c = 2.10^{-4}$; $E^A_{1/2} = -0,64V$),
- une mesure difficile de B qui tend à se confondre, en présence de gélatine, avec le front de décharge du tampon.

Par augmentation progressive de Q_o, on observe la disparition de A et l'apparition des vagues J ($E^J_{1/2} = -84V$), puis L ($E^L_{1/2} = -0,23V$) et H (fig.8).

H, J et L sont des vagues de diffusion comme le montrent les valeurs des coefficients x et γ (Tableau 6), A est une vague cinétique.

	H	J	L
x	0,50	0,48	0,50
γ	0,28	0,26	0,26

Tableau 6 : Valeurs des coefficients x et γ ; $c_o < 2.10^{-3}$ $Q_o < 0,1$; pH = 5,3 ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$.

L existe seule sur les polarogrammes des solutions contenant initialement un équivalent de mercure (II) et abandonnées plusieurs mois à 40C ; elle correspond à la réduction de l'acétate d'éthylmercure.

La hauteur de H a diminué (fig.9), son potentiel de demi-vague ne dépend pas de la concentration en organostannique. C'est donc bien l'ion HgZ_4^{2-} libre qui est réduit selon cette vague. Ce résultat est confirmé par polarographie sur électrode de platine tournante, la vague de réduction de l'anion HgZ_4^{2-} disparaissant pour Q_o inférieur à 0,1 (l'organostannique n'est pas réductible sur électrode de platine).

Tout le mercure (II) introduit n'étant pas retrouvé dans les espèces réduites selon H et L, un complexe organostannique-mercure (II), réduit suivant J, s'est donc formé.

Les polarogrammes sur goutte pendante et les électrolyses à potentiel contrôlé confirment ces attributions.

b) Voltammogrammes sur goutte pendante

En voltamétrie cyclique sur goutte pendante, deux pics correspondent aux deux vagues de réduction J et L.

Au cours du balayage retour sur la même goutte,

- la réoxydation du produit réduit formé suivant L n'est pas observée,

- par contre, à J est associé vers -0,5V un ensemble de pics anodiques qui sont caractéristiques de la réoxydation des composés $(C_2H_5Sn)_n$ plus ou moins polymérisés (24).

Par conséquent, sont réduits irréversiblement selon L, l'acétate d'éthylmercure qui n'est pas réoxydable sur goutte de mercure et selon J, un composé qui contient le groupe C_2H_5Sn et qui peut être un complexe éthylétain (IV) - mercure (II).

c) Electrolyses sur cathode de mercure

Les polarogrammes évoluent au cours des réductions à potentiel contrôlé sur nappe de mercure. Pour la même solution, nous avons opéré successivement sur les paliers de H, J et L.

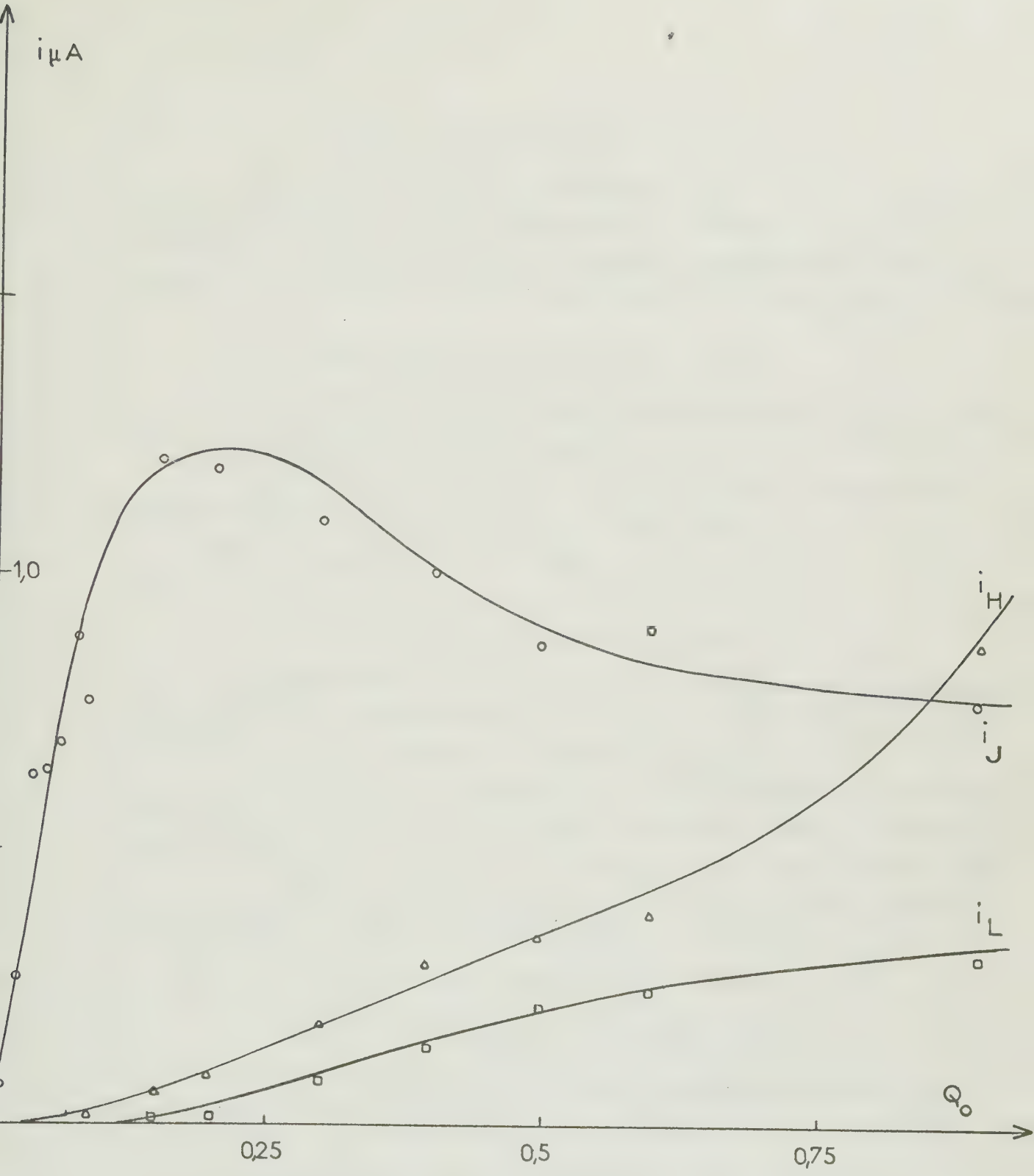


Figure 9 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Variation des courants i_H, i_L et i_J avec Q_o. Tampon "acétate" : $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; pH = 5,3 ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,01 % gélatine. $c_o = 2.10^{-4}$. 10 jours à 40C.

- Réductions sur le palier de H à -0,1V

Par réduction à -0,1V, H disparaît, J et L ne sont pas modifiées. Le nombre de Faradays consommé correspond à la réduction des ions HgZ_4^{2-} ; une partie du mercure (II) est bien complexée. Les équilibres n'étant pas déplacés, les complexes organostannique-mercure (II) ne sont donc pas labiles.

- Réductions sur le palier de L à -0,4V

Une réduction à -0,4V entraîne la disparition de L, sans modification de J ni apparition d'une autre vague.

L peut donc être attribuée à la réduction de l'acétate d'éthylmercure formé au cours de la réaction d'échange (**19**).

(**19**) $$C_2H_5Sn^{3+} + Hg^{2+} \xrightarrow{Z + ZH} C_2H_5Hg^{+} + Sn^{4+}$$

- Réduction sur le palier de J à -0,9V

Une réduction à -0,9V s'accompagne de la diminution progressive de J, de l'apparition intermédiairement de A qui, bien sûr, disparaît en fin d'électrolyse et de la formation d'éthylétain $(C_2H_5Sn)_n$.

Le dosage par polarographie dans la soude normale (24) de l'éthylétain (IV) restant dans la solution après électrolyse permet de calculer le nombre de Faradays mis en jeu sur le palier de J : 3,2 F par atome-g d'étain.

Un complexe $\left[(C_2H_5Sn)_{n_j} Hg_{m_j} (OH)_{p_j}\right]$ ou M_{n_j,m_j,p_j} est donc bien réduit le long de J suivant la réaction (**20**).

(**20**) $$M_{n_j,m_j,p_j} + (3n_j + 2m_j)e^- + p_j H^+ \longrightarrow$$

$$n_j\ C_2H_5Sn^{\cdots} + m_j\ Hg + p_j\ H_2O$$

Le nombre d'électrons mis en jeu correspond à un rapport n_j/m_j supérieur à 10.

Le mercure (II) n'est pas intégralement réduit le long de H, L et J ; la quantité restante en solution, toujours très faible ne peut être déterminée avec précision. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'existence éventuelle d'autres complexes non réduits à -0,9V.

d) Conclusion

Nous pouvons donc attribuer avec certitude les vagues

H à la réduction des ions HgZ_4^{2-} libres,

L à la réduction de l'acétate d'éthylmercure,

J à la réduction irréversible d'un complexe M_{n_j,m_j,p_j}

2) Influence des conditions expérimentales

a) Constitution du tampon

- pH

Quel que soit le pH, l'acétate d'éthylmercure se forme toujours ; cependant si l'éthylétain (IV) est en excès par rapport au mercure (II) ($Q_o < 0,1$), il n'en apparaît que des quantités très faibles.

Pour des pH compris entre 2,5 et 7,5, J est mesurable et les vagues H, J et L restent de diffusion.

En milieu acide ($pH < 2$), la mesure de i_H montre qu'une partie du mercure (II) est complexée. Il n'est pas possible de dire s'il s'agit du complexe réduit selon J car, au potentiel de J, apparaissent de nombreuses irrégularités qui rendent le polarogramme illisible.

- Ions à éliminer

Si les solutions contiennent des ions complexant fortement les deux réactifs de départ, le complexe M_{n_j,m_j,p_j} n'est pas observable.

L'organomercurique ne se forme pratiquement pas lorsque l'ion Hg^{2+} est fortement coordiné par exemple par l'ammoniac ou les ions chlorure.

La réaction rapide du mercure sur l'ion Hg^{2+} ne modifie pas dans la solution les équilibres qui sont peu labiles. Mais la précipitation de sels mercureux rend la détermination de la concentration |Hg| à partir du courant i_H impossible. Il faut donc éliminer tous les anions donnant des sels mercureux insolubles.

- Ions acétate

Les ions acétate interviennent, bien entendu, sur les équilibres. En présence d'un grand excès : $|Z| + |ZH| = 0,5$ à pH = 3,5, J n'est pas observée, cependant tout le mercure (II) n'est pas réduit selon H ; il semble donc, encore une fois, qu'un autre complexe non réductible se forme.

b) Etats des réactifs

La nature et l'ordre d'introduction des réactifs ont une grande importance. Les résultats sont différents suivant que l'on part :

- de solutions acides d'éthylétain (IV), les complexes $M_{n,m,p}$ se formant alors rapidement ;
- de solutions d'éthylétain (IV) vieillies à pH 6, la vitesse de formation des entités $M_{n,m,p}$ étant alors comparable à la vitesse de la réaction de coupure (**19**).

3) Formules des complexes $M_{n,m,p}$

On ne peut empêcher la formation d'acétate d'éthylmercure, mais il est facile, en mesurant le courant i_L, de connaître sa concentration $|C_2H_5HgZ|$ et de calculer les quantités c et Qc.

$$c = c_o - |C_2H_5HgZ| \quad \text{et} \quad Qc = Q_o c_o - |C_2H_5HgZ|$$

La concentration $|Hg|$ et la quantité $c\overline{\chi}$ ($= cQ - |Hg|$) sont déduites de la mesure de la hauteur de H.

Les espèces suivantes peuvent exister en solution :

- un complexe M_{n_j,m_j,p_j} ou M_j réduit selon J,
- des complexes irréductibles M_{n_i,m_i,p_i} ou M_i,
- des complexes acétato $Y_{n,z,p}$ réduits selon A et B.

Elles réagissent suivant les équations (21).

$$(21)\quad \begin{cases} \frac{n_j}{n} Y_{n,z,p} + m_j\, HgZ_4^{2-} \rightleftharpoons M_j + (\frac{z}{n} n_j + 4m_j)Z + (\frac{p}{n} n_j - p_j)OH^- \\ K^n_{n_j,m_j} = |M_j| \,.\, |Y_{n,z,p}|^{-n_j/n} .|Hg|^{-m_j} \quad \text{à pH et } |Z| \text{ constants} \end{cases}$$

Leurs concentrations sont liées par les relations (22).

$$(22)\quad \begin{cases} c\,\overline{\chi} = \sum m_i\,|M_i| + m_j|M_j| \\ c \quad = \sum n_i\,|M_i| + n_j|M_j| + \sum n|Y_{n,z,p}| \end{cases}$$

a) Complexe réduit selon J

Lorsque de faibles quantités d'acétate d'éthylmercure se forment, les courbes de titrage pHg = f($\overline{\chi}$) (fig.10), tracées à c approximativement constant, dépendent de la concentration et présentent une cassure nette pour $\overline{\chi}$ compris entre 6.10^{-2} et 9.10^{-2} ; le courant i_J est alors maximal.

Les réactions de formation des complexes $M_{n,m,p}$ s'accompagnent donc de réactions de condensation et un composé défini tel que n_j/m_j soit compris entre 11 et 16 apparaît. Le rapport n_j/m_j est connu avec une précision faible, car la condensation est élevée et les courbes de titrage ne sont pas tracées à concentration rigoureusement constante.

L'isolement d'un complexe de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$$

les mesures de solubilité de l'oxyde mercurique dans les solutions d'organostannique qui seront étudiées au paragraphe suivant et les résultats coulométriques sur J montrent que le complexe M_j, réduit selon la vague J s'écrit $M_{12,1,34}$.

Son étude polarographique permet de calculer le coefficient k_j défini par la relation (23).

$$(23)\quad \begin{cases} k_j.i_J = n_j|M_j| = 12|M_{12,1,34}| \\ k_j = 1{,}27.10^{-4}\ \text{mol.l}^{-1}.\mu\text{A}^{-1} \end{cases}$$

La mesure du courant i_J donne donc la concentration du complexe $M_{12,1,34}$.

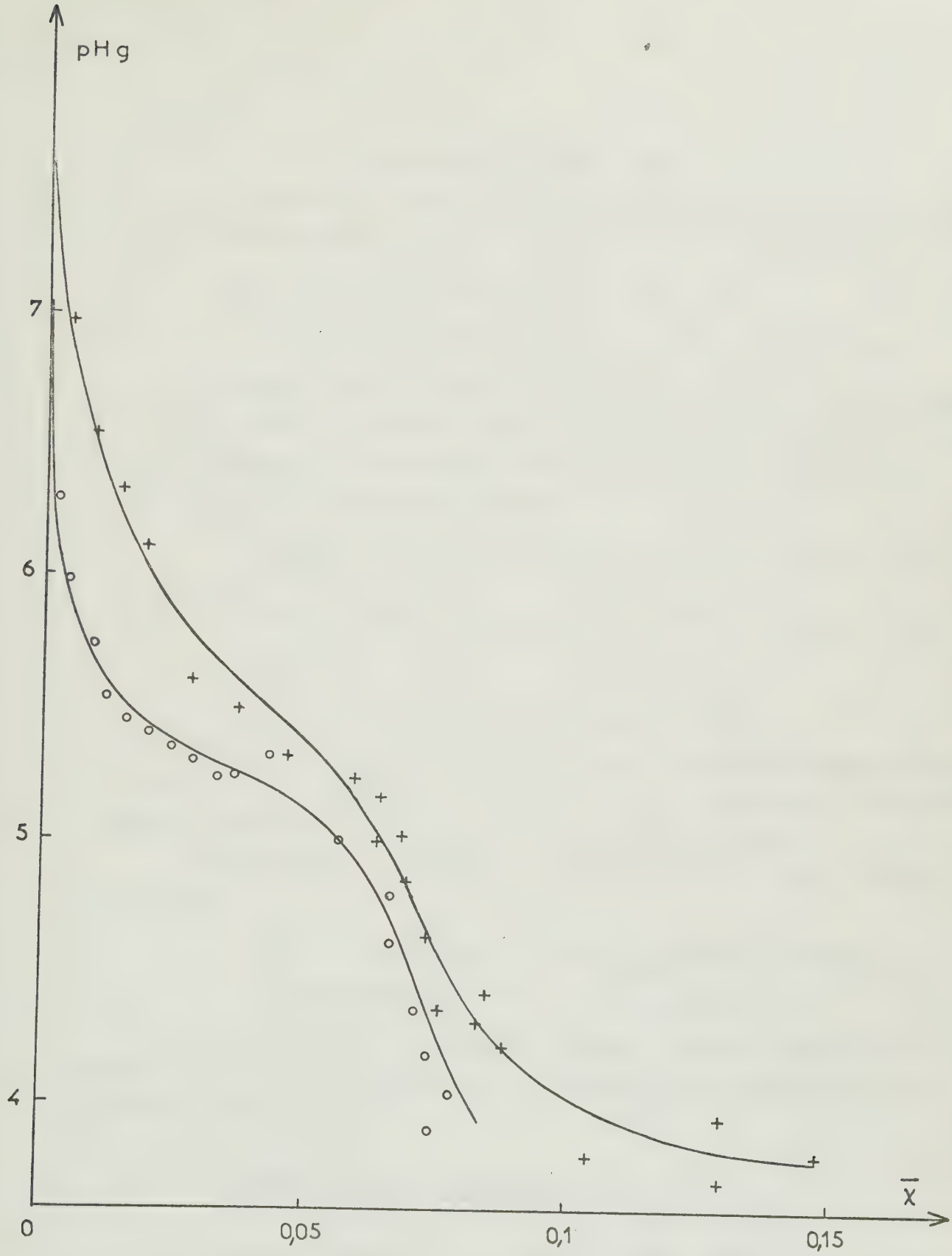


Figure 10 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Courbes de titrage pHg = f($\bar{X}$) dans le tampon "acétate" : |Z| + |ZH| = 5.10^{-2} ; pH = 5,5 ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,01 % gélatine ; 10 jours à 40C.
(+) c # 10^{-3}, (o) c # 2.10^{-3}.

b) Complexes M_i irréductibles

La solution contient au moins un autre complexe M_i comme l'indique le calcul des quantités d et u qui sont déduites des équations (22) et (23).

$$(24)\quad \begin{cases} cd = \sum m_i|M_i| = c\,\bar{\chi} - |M_{12,1,34}| \\ cu = \sum n_i|M_i| + \sum n|Y_{n,z,p}| = c - 12|M_{12,1,34}| \end{cases}$$

Lorsque $\bar{\chi}$ croît, le terme $\sum n|Y_{n,z,p}|$ tend vers 0, les courbes $u/d = f(\bar{\chi})$, à pH et $|Z|$ donnés, tendent vers une valeur limite unité (fig. 11a). Le complexe M_i, en équilibre avec $M_{12,1,34}$, est donc unique et le rapport n_i/m_i qui le caractérise est égal à 1.

$$(25)\quad \begin{cases} n_i M_{12,1,34} + 11n_i HgZ_4^{2-} \rightleftharpoons 12M_i + 44n_i Z + (34n_i - 12p_i)OH^- \\ K_{12,n_i} = |M_i|^{12} \cdot |M_{12,1,34}|^{-n_i} \cdot |Hg|^{-11n_i} \quad \text{à pH et } |Z| \text{ constants} \end{cases}$$

La courbe

$$12 \log cd = f(\log|M_{12,1,34}| - 11pHg)$$

à pH et $|Z|$ constants, est une droite de pente n_i, expérimentalement égale à 1 (fig.11b). Le complexe M_i s'écrit donc $M_{1,1,p}$, sa basicité ne peut être déterminée puisque les mesures sont effectuées dans un tampon.

Deux complexes organostannique-mercure (II) sont donc présents en solution :

$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$ ou $M_{12,1,34}$ réduit suivant J,

$\left[(C_2H_5Sn)Hg(OH)_p\right]^{(5-p)+}$ ou $M_{1,1,p}$ irréductible.

Il peut paraître curieux que l'espèce la moins condensée ne se réduise pas, mais sa configuration et sa charge jouent beaucoup sur son aptitude à être réduite.

4) Complexes $Y_{n,z,p}$ en solution

Les deux composés $M_{12,1,34}$ et $M_{1,1,p}$ sont en équilibre avec plusieurs entités $Y_{n,z,p}$. Dans les conditions utilisées (pH = 5,5 ; $|Z| = 4{,}3.10^{-2}$), il s'agit des complexes acétato de formule :

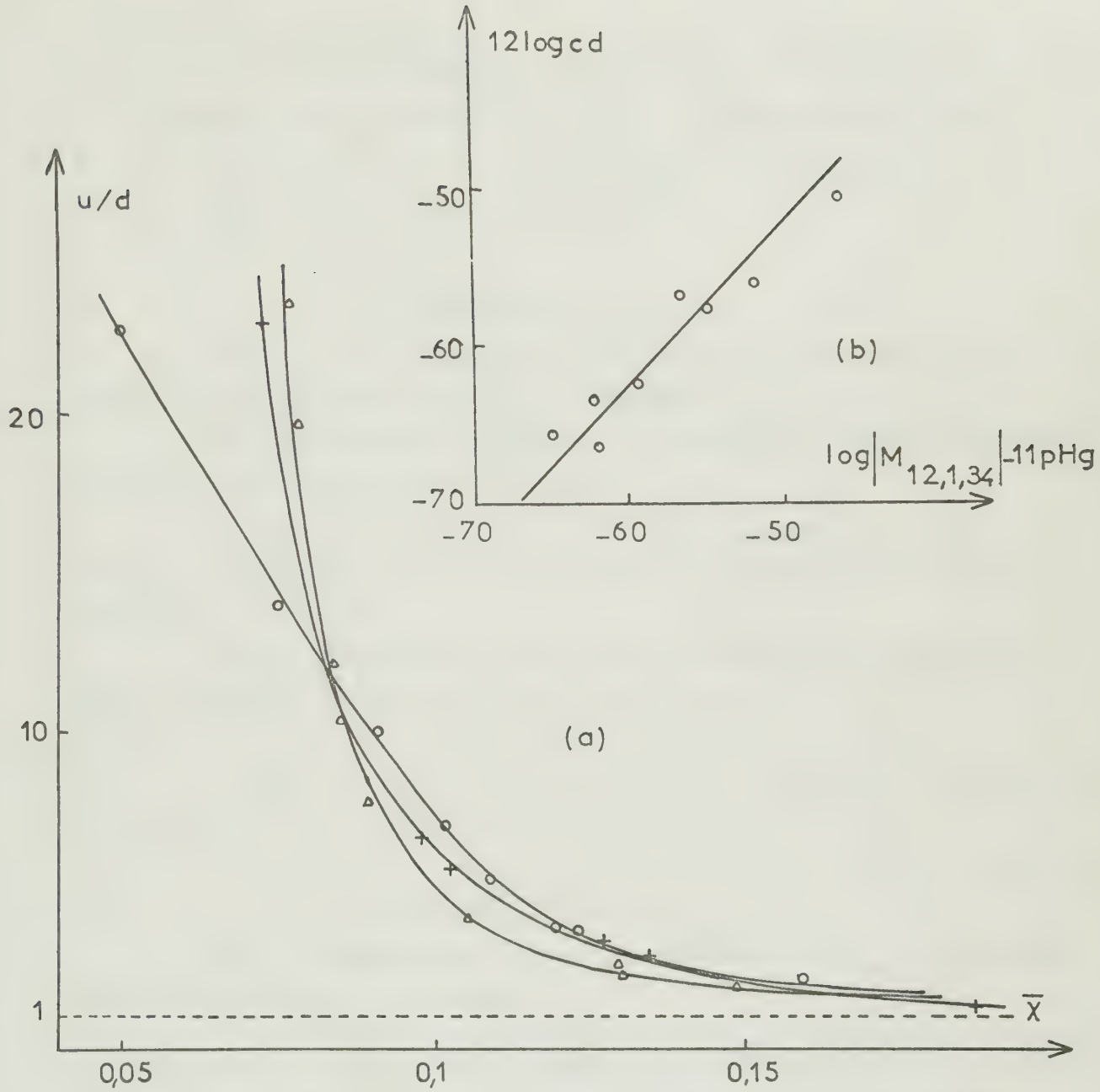


Figure 11 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Tampon "acétate" : $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,01 % gélatine.

(a) Détermination du rapport n_i/m_i dans le complexe M_i

o pH = 3,6 ; $|Z| + |ZH| = 2{,}5.10^{-2}$; c # 2.10^{-4}

+ pH = 5,3 ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; c # 2.10^{-4}

Δ pH = 5,5 ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; c # 10^{-3}.

(b) Détermination de la condensation n_i dans M_i,

pH = 5,5 ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; c # 10^{-3} et 2.10^{-3}.

$\left[(C_2H_5Sn)_7(CH_3COO)(OH)_{20}\right]$ $Y_{7,1,20}$, $\left[(C_2H_5Sn)_7(CH_3COO)(OH)_{19}\right]^{+}Y_{7,1,19}$
$\left[(C_2H_5Sn)_{14}(CH_3COO)(OH)_{39}\right]^{2+}Y_{14,1,39}$ et $\left[(C_2H_5Sn)_3(CH_3COO)(OH)_8\right]$ $Y_{3,1,8}$

Leurs concentrations sont liées par la relation (**26**).

(**26**) $\sum n|Y_{n,z,p}| = cu - cd = c_Y$

a) Formation de $Y_{3,1,8}$

Pour $c = 10^{-3}$, il existe un domaine où la molécule $Y_{3,1,8}$, en équilibre avec le complexe $M_{12,1,34}$, prédomine.

Si l'éthylétain (IV) libre est uniquement sous forme tricondensée, l'équation (**21**) entraîne que la courbe

$4 \log c_Y/3 = f(\log|M_{12,1,34}| + pHg)$ à pH et $|Z|$ constants

est une droite de pente 1, ce qui est vérifié expérimentalement pour c_Y inférieur à $2,5.10^{-4}$.

Il est alors possible de calculer la constante d'équilibre $K^3_{12,1}$: $\log K^3_{12,1} = 17,6$; pH = 5,5 ; $|Z| = 4,3.10^{-2}$.

A partir de cette valeur, nous pouvons calculer la concentration en $Y_{3,1,8}$ pour toutes les solutions.

b) Formation de $Y_{14,1,39}$

Par un raisonnement analogue au précédent, si $Y_{14,1,39}$ se forme seul à côté de $Y_{3,1,8}$, la courbe

$\frac{12}{14} \log (c_Y - 3|Y_{3,1,8}|) = f(\log|M_{12,1,34}| + pHg)$ à pH et $|Z|$ constants

doit être une droite de pente 1, ce que nous vérifions expérimentalement pour c_Y compris entre $2,5.10^{-4}$ et $4,5.10^{-4}$ ($c \# 10^{-3}$; pH = 5,5 ; $|Z| = 4,3.10^{-2}$).

Les deux constantes d'équilibre entre $Y_{14,1,39}$ et les entités $M_{12,1,34}$ et $Y_{3,1,8}$ peuvent être calculées.

$K^{14,3} = |Y_{14,1,39}| \cdot |Y_{3,1,8}|^{-14/3} = 10^{15,7}$; pH = 5,5 ; $|Z| = 4,3.10^{-2}$

c) Formation de $Y_{7,1,20}$ et $Y_{7,1,19}$

Une nouvelle réduction du système permet de déterminer la concentration globale des entités heptacondensées et la valeur du rapport $K^{7,3}$ (= $\left[|Y_{7,1,20}| + |Y_{7,1,19}|\right] / |Y_{3,1,8}|^{+7/3}$) qui est bien indépendant de $\bar{\chi}$ à pH et |Z| donnés.

On retrouve donc bien les quatre complexes acétato attendus ; la constante d'équilibre entre $Y_{14,1,39}$ et $Y_{3,1,8}$ a de plus pu être déterminée. Grâce aux valeurs $K^{3}_{12,1}$ et $K^{14,3}$, les concentrations de toutes les espèces présentes en solution sont calculables ; leurs variations en fonction de $\bar{\chi}$ sont représentées sur les figures 12 et 13.

5) Conclusion

L'étude polarographique du système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - OH^-, en tampon acétate, à force ionique 0,2 pour des valeurs de pH comprises entre 3,5 et 5,7 montre que les réactions de complexation conduisent à la formation des espèces suivantes :

- deux complexes organostannique-mercure (II)

$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$ ou $M_{12,1,34}$ réductible suivant une vague J située vers -0,85V et

$\left[(C_2H_5Sn)Hg(OH)_p\right]^{(5-p)+}$ ou $M_{1,1,p}$ irréductible,

- les quatre complexes éthylétain (IV) - acétate tri, hepta et tétradécacondensés déjà vus au chapitre I.

Sont également présents en solution, les produits résultant de la réaction d'échange du radical éthyle, c'est-à-dire l'acétate d'éthylmercure et de l'étain (IV) ; celle-ci est lente tant que Q_o est inférieur à 0,1.

Les constantes d'équilibre des deux réactions ci-dessous ont pu être calculées.

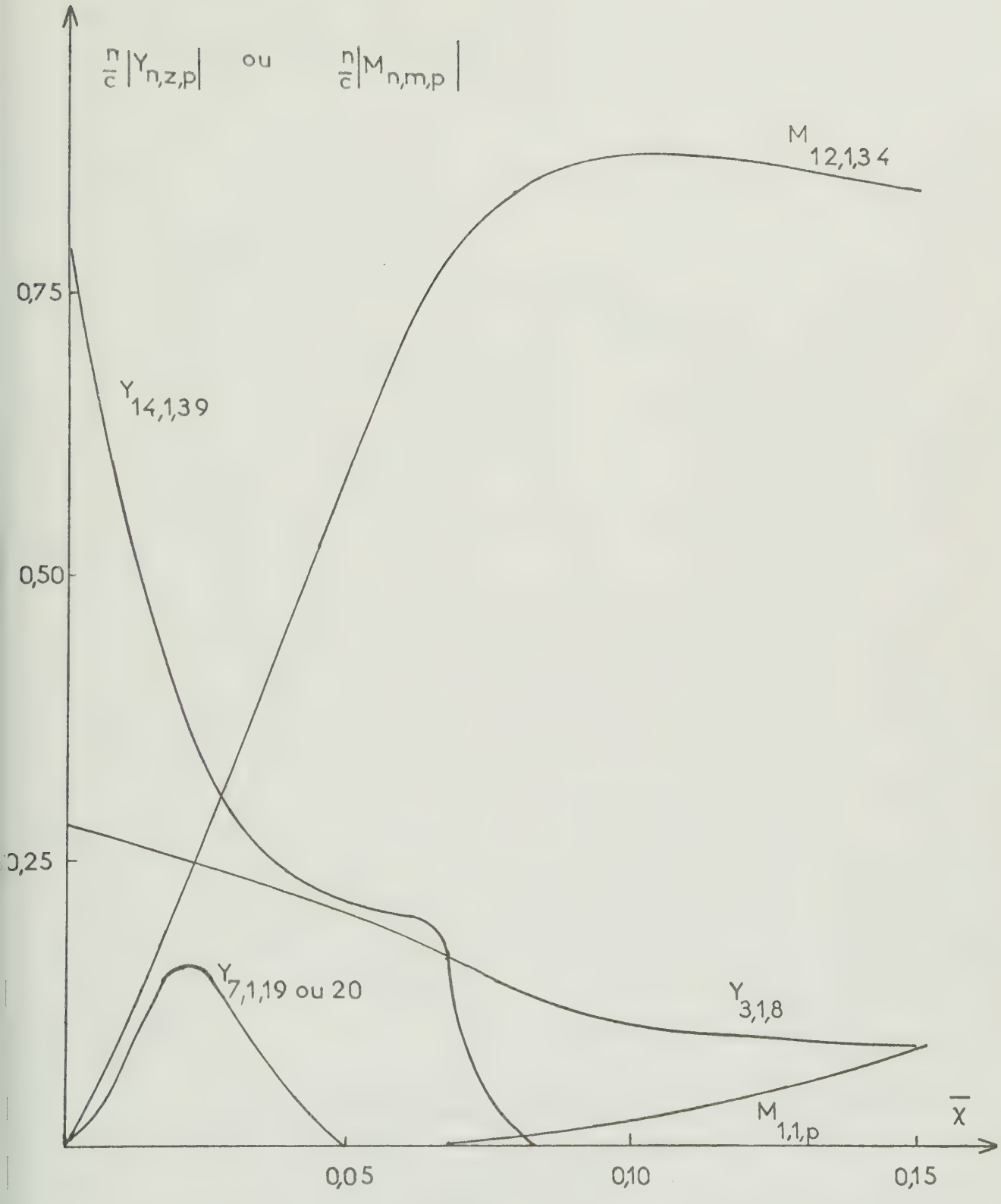


Figure 12 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} -OH^-. Variation des concentrations des différents complexes présents dans le tampon "acétate" : $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; pH = 5,5 ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,01 % gélatine ; c # 10^{-3}.

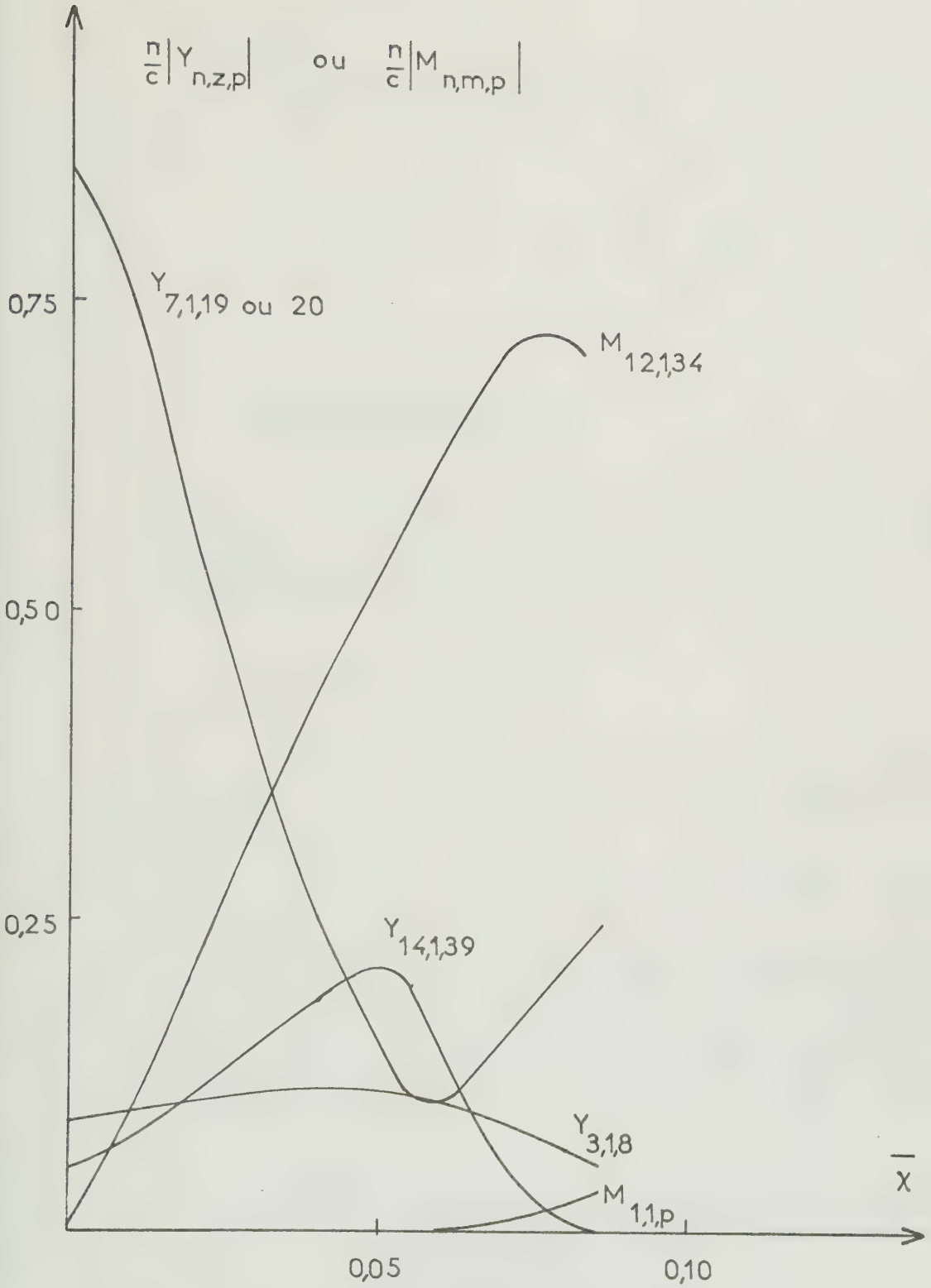


Figure 13 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Variation des concentrations des différents complexes présents dans le tampon "acétate" : $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; pH = 5,5 ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,01 % gélatine ; c # 2.10^{-3}.

$$\begin{cases} 4\ Y_{3,1,8} + HgZ_4^{2-} + 2\ H_2O \rightleftharpoons M_{12,1,34} + 8\ Z + 2\ H^+ \\ \qquad\qquad pK^3_{12,1} = 4,3 \\ 3\ Y_{14,1,39} + 11\ Z + 5\ H^+ \rightleftharpoons 14\ Y_{3,1,8} + 5\ H_2O \\ \qquad\qquad pK^{3,14} = -0,15 \end{cases}$$

III - ETUDE DU COMPLEXE $M_{12,1,34}$

L'étude de la solubilité de l'oxyde mercurique dans des solutions d'éthylétain (IV) permet de vérifier que le complexe se formant en milieu perchlorique ($HClO_4$-$NaClO_4$) est le même que dans les tampons "acétate". Elle suggère de plus la méthode de préparation du complexe.

1) Mesure de solubilité

Afin que la solubilité de l'oxyde mercurique seul soit aussi faible que possible, nous avons opéré en milieu hydroalcoolique en l'absence de tout ion complexant le mercure (II).

La solution acide de perchlorate de mercure et d'éthylétain est amenée à pH 5,5 par addition de soude. Au bout de 1 h, nous admettrons que les solutions ont atteint un état d'équilibre apparent. Après filtration, le mercure (II) présent dans le filtrat est dosé par destruction du complexe en milieu acide ; la formation de l'entité $M_{12,1,34}$ réduite suivant J est vérifiée par polarographie ; aucune trace d'hydroxyde d'éthylmercure n'apparaît.

La solution contient les espèces suivantes :

- des ions mercuriques libres,
- des complexes $M_{n,m,p}$;
- les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain, c'est-à-dire à pH 5,5 l'entité $\left[(C_2H_5Sn)_{10}(OH)_{28}\right]^{2+}$ ou $X_{10,28}$ (2).

L'équilibre de précipitation de l'oxyde mercurique entraîne que la concentration $|Hg|$ ne dépend que du pH.

Supposons qu'il ne se forme qu'un seul complexe $M_{n,m,p}$ en équilibre avec $X_{10,28}$.

$$\frac{n}{10} X_{10,28} + m\ Hg^{2+} + (p-2,8n)H_2O \rightleftharpoons M_{n,m,p} + (p-2,8n)H^+$$

A pH donné, la constante $K^{10}_{n,m}$

$$K^{10}_{n,m} = |M_{n,m,p}| \cdot |X_{10,28}|^{-n/10} \cdot |Hg|^{-m}$$

et les concentrations des différentes espèces

$$m|M_{n,m,p}| = c\,\bar{\chi}$$

$$n|M_{n,m,p}| + 10\,|X_{10,28}| = c$$

conduisent à l'équation (27).

$$(27) \qquad c = \frac{n}{m} c\,\bar{\chi} + 10(c\,\bar{\chi})^{10/n} \left[m.K^{10}_{n,m}.|Hg|^m\right]^{-10/n}$$

Or, la courbe $c = f(c\bar{\chi})$ est une droite de pente 12 (fig.14) ; ceci n'est réalisé que dans deux cas.

- n = 10. La pente de la droite dépend alors de la concentration en mercure (II) libre. Si l'on fait varier le pourcentage en méthanol, la pente reste égale à 12 ; les termes $|Hg|$ et $K^{10}_{n,m}$ variant, leur produit peut très bien rester constant si bien que le rejet de cette hypothèse est un peu délicat.

- n/m = 12. La concentration en $X_{10,28}$ doit être négligeable devant celle du complexe $M_{n,m,p}$, ce qui est vérifié, car nous avons identifié dans les tampons "acétate" un complexe stable. La deuxième hypothèse est donc la seule à retenir.

Ces mesures de solubilité confirment donc la formation de l'entité $M_{12,1,34}$ qui n'est effectivement pas complexée, par les ions acétate.

2) Etude polarographique de $M_{12,1,34}$

L'isolement du complexe $M_{12,1,34}$ permet d'étudier son comportement polarographique dans diverses solutions fraîches et vieillies.

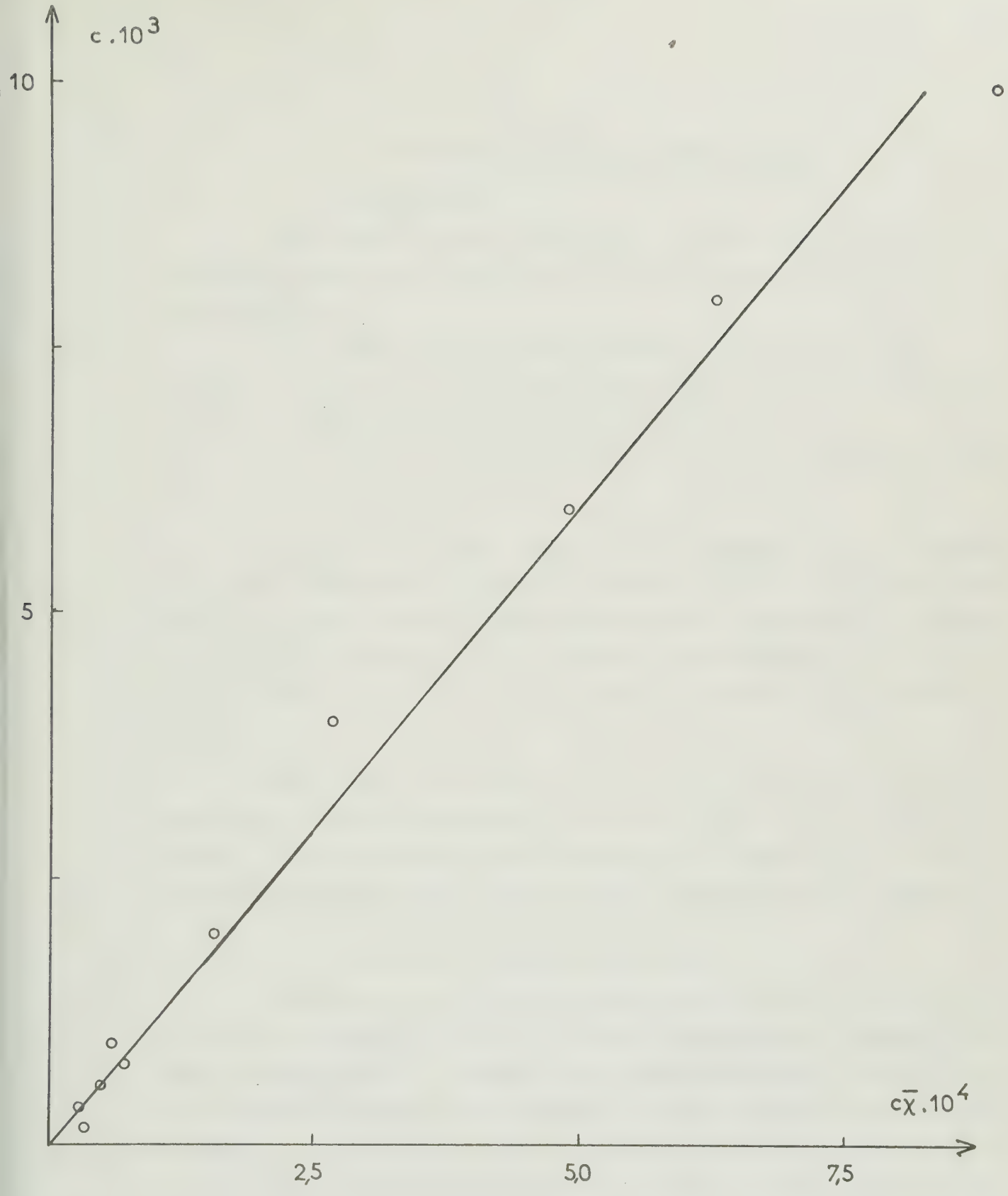


Figure 14 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Hg^{2+} -OH^-. Solubilité de l'oxyde mercurique dans des solutions de perchlorate d'éthylétain. Milieu : H_2O + 70 % de CH_3OH ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; pH = 5,5.

a) Solutions fraîches - tampon "acétate"

- Polarogrammes

Les complexes de l'ion éthylétain (IV) étant peu labiles, nous pouvons considérer que le composé $M_{12,1,34}$ ne se dissocie pas lors de sa mise en solution.

Il se réduit selon une seule vague de diffusion (x = 0,48 γ = 0,25), identique à la vague J précédente (fig.15a), ce qui a permis de calculer le coefficient k_j défini par la relation (23).

La réaction de réduction (20) est, bien sûr, irréversible, elle met en jeu 38F par mole de complexe!

Le potentiel de demi-vague de J est indépendant de la concentration $|Z|$ et varie linéairement de 45 mV par unité pH (fig.15b). Des protons sont donc mis en jeu au cours de l'étape cinétiquement déterminante. En accord avec la formule proposée, les ions acétate n'interviennent pas, il n'y a donc pas complexation par le coordinat CH_3COO^- au moment de la mise en solution.

Remarquons que la réduction de l'organostannique seul, dans les mêmes tampons, diffère notablement de celle du complexe (24). En effet, le courant i_J n'est jamais limité par l'adsorption du radical $C_2H_5Sn^{\cdot\cdot\cdot}$. Les courbes électrocapillaire et i-t permettent d'expliquer cette différence.

- Courbes électrocapillaire et i-t

L'abaissement de la tension interfaciale dès -0,2V, puis à nouveau au début de la réduction (fig.15a), est dû à l'adsorption du complexe et du produit réduit $C_2H_5Sn^{\cdot\cdot\cdot}$. L'adsorption du dépolarisant ne se traduit pas par une inhibition importante car la vague J ne présente pas le front vertical attendu.

A partir de -0,95V, bien avant le palier de diffusion de J, la tension interfaciale croît et la désorption plus facile que pour l'organostannique seul (24) est observée vers -1,05V. Cette croissance est liée à une désinhibition du processus électrochimique (25).

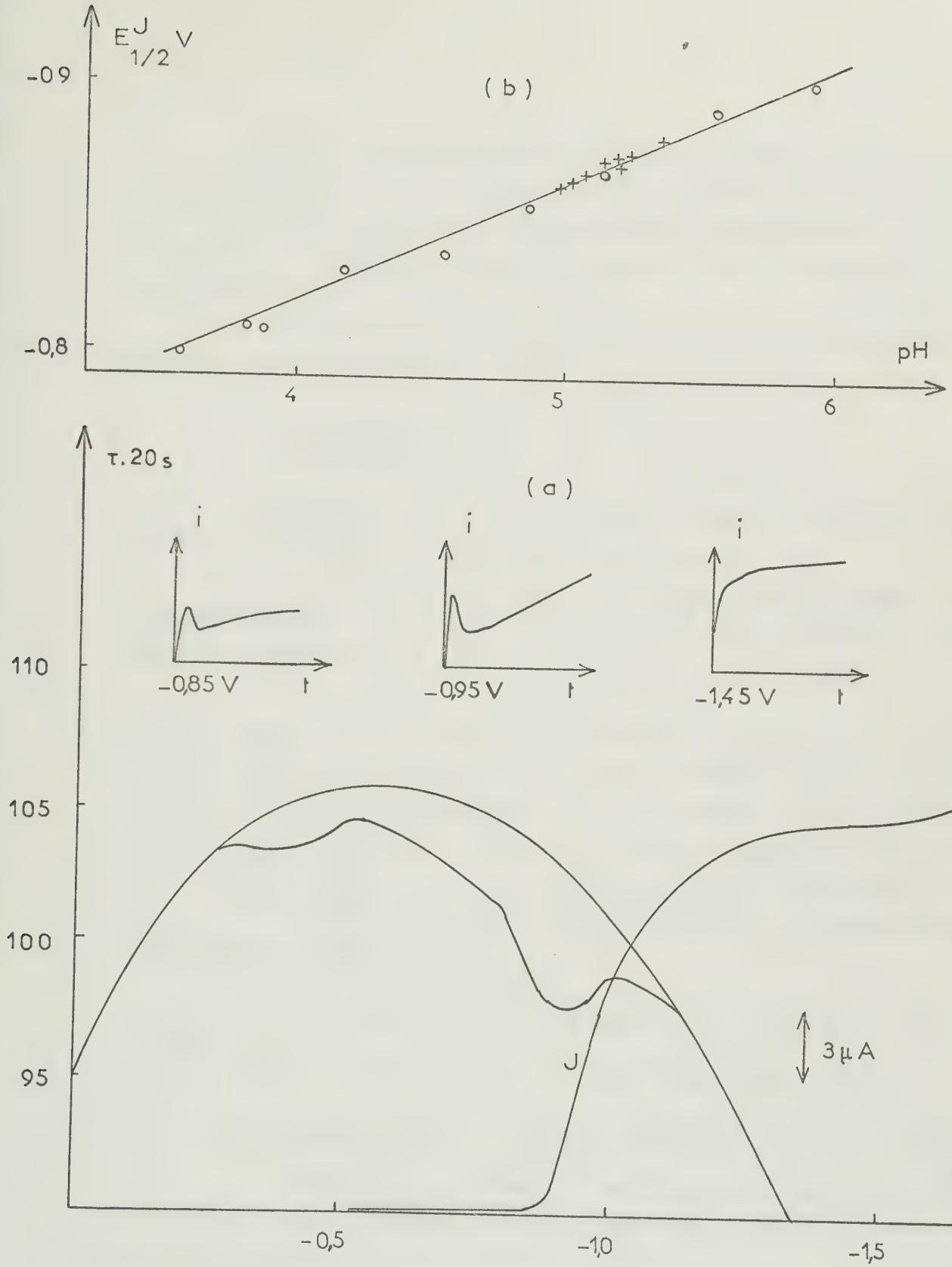


Figure 15 : Polarographie de $M_{12,1,34}$. Tampon "acétate" $\mu = 0,2$.

(a) Solutions fraîches. Polarogramme, courbes électrocapillaire et i-t ; $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; pH = 5,5 ; $|M_{12,1,34}| = 2,24.10^{-4}$.

(b) Variation de $E^J_{1/2}$ avec le pH ; $|M_{12,1,34}| = 2,24.10^{-5}$; 0,01 % gélatine ; o : solutions fraîches $|Z| = 0,2$

+ : solutions vieillies $10^{-2} < |Z| < 1$.

La formation de mercure au cours de la réduction du complexe $M_{12,1,34}$ empêcherait la constitution d'un film continu inhibiteur à partir du produit réduit $C_2H_5Sn^{\cdots}$ et éventuellement du dépolarisant ; sur les parties de l'électrode non recouvertes par ce film, la réduction se poursuivrait normalement.

L'accélération du processus, après une période d'inhibition initiale, est retrouvée sur les courbes i-t.

2) Solutions vieillies

Le complexe $M_{12,1,34}$ est totalement détruit en solution dans des tampons de pH supérieurs à 7,5 et inférieurs à 2,5.

En milieu acétate, la vague J a rigoureusement les mêmes caractéristiques que dans les solutions fraîches. C'est donc toujours la même espèce qui est réduite le long de J.

Pour $|Z| = 0{,}2$ et pH $> 4{,}2$, l'analyse de la solution est particulièrement simple. Le complexe $M_{12,1,34}$ s'est décomposé partiellement. La réduction ayant lieu intégralement suivant les vagues H, J et A, trois entités seulement existent en solution. D'après les résultats déjà exposés, elles s'écrivent HgZ_4^{2-}, $M_{12,1,34}$ et $Y_{4,2,9}$, ce qui est parfaitement vérifié.

Les concentrations $|Hg|$, $|M_{12,1,34}|$ et $|Y_{4,2,9}|$ sont connues par la mesure des courants i_H, i_J et i_A.

(28)
$$\begin{cases} 3\ Y_{4,2,9} + HgZ_4^{2-} + 7H_2O \rightleftharpoons M_{12,1,34} + 10Z + 7H^+ \\ K^4_{12,1} = |M_{12,1,34}| . (H^+)^7 . |Z|^{10} . |Hg|^{-1} . |Y_{4,2,9}|^{-3} \end{cases}$$

L'équilibre (28) entre ces trois espèces montre que la courbe

$$\log |M_{12,1,34}| + pHg - 3 \log |Y_{4,2,9}| = f(pH) \text{ à } |Z| \text{ constant}$$

est bien une droite de pente 7. La constante d'équilibre de la réaction (28) est : $pK^4_{12,1} = 23{,}9$.

Les mesures à pH et $|Z|$ différents peuvent s'interpréter de façon comparable. Mais le système n'est pas aussi simple, car les complexes $M_{1,1,p}$ et $Y_{n,z,p}$ avec n = 3,7 et 14 apparaissent.

3) Préparation et spectre infrarouge de $M_{12,1,34}$

La méthode de préparation du complexe est identique à celle employée pour les mesures de solubilité. Le complexe précipite de solutions aqueuses chaudes. Il est insoluble dans les solvants organiques et les alcools. Il se présente sous la forme d'un solide blanc, vraisemblablement amorphe, de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right](SO_4)_2$$

Nous n'avons pas pu déterminer sa masse molaire. Les résultats obtenus lors de l'étude de l'équilibre (28) montrent de façon certaine que le complexe contient un seul ion mercurique.

Le spectre infrarouge, étudié au dessous de 300 cm^{-1} apporte quelques renseignements sur sa structure.

Aucune vibration $\nu(Hg\text{-}C_2H_5)$, attendue vers 475 cm^{-1} (26), n'apparaît ; on a donc bien un complexe entre le mercure (II) et l'organostannique.

En plus des pics caractéristiques du groupe (C_2H_5Sn) (28), sont relevées les fréquences ν_a et ν_s (OSnO) à 620 et 540 cm^{-1} et la vibration ν(OH) à 3280 cm^{-1} qui traduit une forte coordination de l'étain par les groupes OH. Les vibrations ν(HgO), normalement situées au-dessous de 300 cm^{-1} ne peuvent pas être observées.

Quatre fréquences caractérisent l'anion sulfate :

ν_a à 1145-1120 cm^{-1} - δ_s à 400 cm^{-1} - ν_s à 985-960 cm^{-1} - δ_a à 670-620 cm^{-1}

Les deux dernières sont confondues avec les bandes ν(C-C) et ν(OSnO). L'anion SO_4^{2-} est donc très déformé (27). Il participe sûrement à la coordination des atomes d'étain ou de mercure à l'état solide.

L'eau de cristallisation n'existe qu'en très faible quantité ; elle est caractérisée par un pic très peu intense situé à 1625 cm^{-1}. Ce sont donc bien des groupes OH qui participent à la structure.

Ces observations ne permettent cependant pas de préciser la nature des enchaînements autour du mercure.

4) Conclusion

Il est possible d'isoler le complexe

$$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right](SO_4)_2 \text{ ou } M_{12,1,34},$$

il est stable en solution aqueuse peu acide et se réduit irréversiblement suivant une vague de diffusion J. L'adsorption du complexe et du produit réduit $C_2H_5Sn^{\cdots}$ est compensée par la formation de mercure qui désinhibe la réduction.

Nous avons pu déterminer la constante d'équilibre $K^4_{12,1}$:

$$pK^4_{12,1} = 23,9$$

IV - CINETIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE $M_{12,1,34}$ - TAMPON "ACETATE"

Les mesures sont réalisées en ajoutant au tampon des solutions acides de perchlorate d'éthylétain et de mercure. Les polarogrammes sont enregistrés au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La présence de mercure n'est pas gênante car, dans ces conditions de pH, seuls les ions mercuriques sont stables.

1) Polarogrammes et espèces formées

L'organostannique peut

- soit complexer le mercure (II),
- soit se polycondenser par hydrolyse et réaction avec les ions acétate, préférentiellement en espècestri, hepta et tétradécacondensées déjà décrites (les entités tétranucléaires sont inexistantes à l'équilibre),
- soit subir la réaction de coupure (**19**).

Dans les conditions opératoires, la coupure n'est pas observée.

a) Organostannique seul

Au temps t = 0, l'organostannique est réduit suivant deux vagues A_1 et B_1.

A_1, située à un potentiel supérieur à celui de A (attribuée à la réduction des complexes $Y_{4,2,9}$ et $Y_{4,5,4}$) possède un caractère de diffusion : x = 0,5 et χ = 0,26.

B_1 ayant tendance à se confondre avec le front de décharge du tampon est difficilement mesurable.

La solution acide de perchlorate d'éthylétain contient l'ion $\left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_6\right]^{3+}$ ou $X_{3,6}$ (2) qui est réduit le long de A_1.

Le courant i_{A_1} est inférieur à i_d, il se forme donc dès l'introduction de la solution acide dans le tampon acétate une autre espèce moins réductible. Les polarogrammes évoluent ensuite lentement vers la formation de complexes acétato réduits le long de la vague B, indiscernable de B_1.

L'espèce qui apparaît immédiatement après l'addition dans le tampon acétate de $X_{3,6}$ pourrait donc être une entité $X_{n,p}$ de basicité supérieure à 2 ; les complexes $Y_{n,z,p}$ se formeraient, eux, lentement.

A 40C, l'évolution des solutions est plus rapide. A_1 perd son caractère de diffusion et devient une vague cinétique. Il n'est donc pas possible de mesurer la concentration en $X_{3,6}$.

L'étude polarographique ne permet donc pas de déterminer la cinétique de vieillissement des solutions d'éthylétain (IV) dans les tampons "acétate" ; celle-ci très lente peut être négligée lors de la formation du complexe $M_{12,1,34}$.

b) Formation du complexe $M_{12,1,34}$

Nous admettrons que les ions Hg^{2+} sont très rapidement complexés par les ions acétate.

Les polarogrammes présentent, ainsi qu'on pouvait le prévoir, les vagues H, A_1 et J correspondant à la réduction des ions HgZ_4^{2-} libres, du composé $X_{3,6}$ et du complexe $M_{12,1,34}$.

Les variations avec le temps des courants i_H, i_{A_1} et i_J sont données sur la figure 16.

2) Cinétique de formation du complexe $M_{12,1,34}$

a) Ordre des réactions

La mesure des hauteurs des vagues H et J permet de déterminer, à chaque instant, les concentrations

$$|M_{12,1,34}| \ , \ |M_{n,m,p}| \text{ et } c_X = \sum n\,|X_{n,p}|$$

Pendant la durée des mesures, la concentration en autres complexes $M_{n,m,p}$ est très faible et peut être négligée.

Le composé $M_{12,1,34}$ se forme à partir des espèces $X_{3,6}$ et $X_{n,p}$ (qui, rappelons-le, en première approximation, n'évoluent pas seules). Sa vitesse d'apparition, à pH et $|Z|$ donnés s'écrit donc :

$$(29)\quad \begin{cases} \dfrac{d|M_{12,1,34}|}{dt} = \kappa_3 |Hg|^{\alpha_3} . |X_{3,6}|^{\beta_3} + \kappa_n |Hg|^{\alpha_n} . |X_{n,p}|^{\beta'_n} \\ \qquad\qquad + \kappa_{3n} |Hg|^{\alpha_{3n}} . |X_{3,6}|^{\beta_{3n}} . |X_{n,p}|^{\beta'_{3n}} \\ c_X = 3|X_{3,6}| + n|X_{n,p}| \end{cases}$$

α_i, β_i, β'_i et κ_i désignant les ordres des réactions de formation et les constantes de vitesse.

- Excès de mercure (II)

En présence d'un excès de mercure (II), la concentration $|Hg|$ est sensiblement égale à $Q_o c_o$.

Les concentrations $|X_{3,6}|$ et $|X_{n,p}|$ ne sont pas connues, cependant la courbe

$$\log \frac{d|M_{12,1,34}|}{dt} = f(\log c_X)$$

est une droite de pente 2, quels que soient $|Z|$, Q_o et le pH.

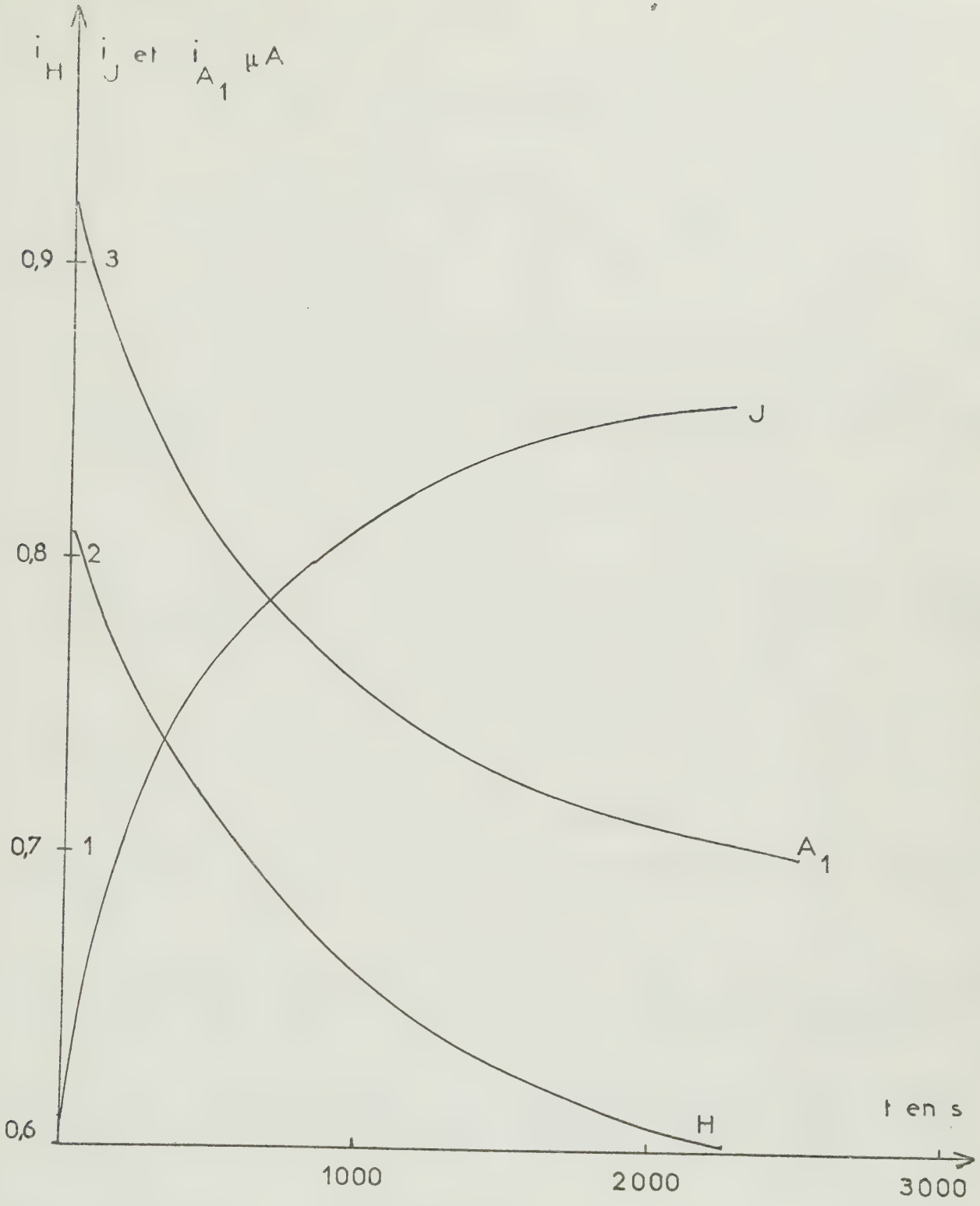


Figure 16 : Etude cinétique de la formation du complexe $M_{12,1,34}$ dans le tampon "acétate" : $|Z| + |ZH| = 5.10^{-2}$; pH = 5,2 ; $NaClO_4$ μ = 0,2 ; 0,005 % tween 80. Variations des courants i_H, i_{A_1} et i_J avec le temps à 25C ; $c_o = 5.10^{-4}$; $Q_o = 0,2$.

La vitesse de formation du complexe dodécacondensé s'écrit donc :

$$\frac{d|M_{12,1,34}|}{dt} = \text{cste} \left[3|X_{3,6}| + n|X_{n,p}| \right]^2$$

Par identification avec l'expression (29), nous trouvons

$$\beta_3 = \beta'_n = 2 \text{ et } \beta_{3n} = \beta'_{3n} = 1$$

La réaction de formation de $M_{12,1,34}$ est du même ordre par rapport à l'étain quelle que soit l'espèce en solution ; une des entités étant tricondensée, il semble logique d'admettre que l'espèce $X_{n,p}$ l'est également; sa basicité serait supérieure à 2.

- Excès d'organostannique

Les variations des concentrations en $X_{3,6}$ et $X_{3,p}$ sont négligeables. La vague J très petite et qui suit A_1 très grande ne peut être mesurée. La concentration en complexe est donnée par la mesure de i_H :

$$|M_{12,1,34}| = Q_o c_o - |Hg|$$

La courbe

$$\log \frac{d|M_{12,1,34}|}{dt} = f(\log |Hg|)$$

est une droite de pente 2. Les réactions ont donc le même ordre global par rapport au mercure (II).

Ces résultats sont vérifiés pour Q_o égal à 0,2, à pH et $|Z|$ donnés, la quantité $\left[\log \left[d|M_{12,1,34}|/dt\right] - 2\log c_X - 2\log |Hg|\right]$ étant constante.

L'ordre par rapport aux protons ne peut, bien entendu, pas être déterminé, puisque la basicité de l'entité $X_{3,p}$ n'est pas connue.

b) Interprétation

L'ordre 2 par rapport au mercure (II) libre et à l'organostannique peuvent peut-être s'interpréter par le mécanisme réactionnel suivant.

$$\begin{cases} HgZ_4^{2-} + X_{3,p} \overset{K}{\rightleftharpoons} HgZ_3(X_{3,p}) + Z & \text{rapide} \\ 2\ HgZ_3(X_{3,p}) \longrightarrow HgZ_2(X_{3,p})_2 + HgZ_4^{2-} & \\ 2\ HgZ_2(X_{3,p})_2 \longrightarrow M_{12,1,34} + HgZ_4^{2-} & \text{rapide} \\ \frac{d|M_{12,1,34}|}{dt} = \not{k}\,|HgZ_3(X_{3,p})|^2 = \not{k}\ K|Hg|^2 . |X_{3,p}|^2 & \end{cases}$$

Il suppose que les concentrations en complexes provenant de la substitution progressive des ions acétate par l'entité $X_{3,p}$ soient toujours très faibles devant celle de l'anion libre HgZ_4^{2-}.

Le transfert des groupes complexants aurait donc lieu essentiellement sur des espèces bimercuriques. Ces résultats nous amènent de plus, à penser que l'ion mercurique est tétracoordiné par quatre espèces tricondensées $X_{3,p}$ qui peuvent d'ailleurs, échanger entre elles, des ponts hydroxyde.

Cette étude cinétique ne recouvre qu'une faible partie des réactions qui se produisent avant d'arriver à l'état d'équilibre. En effet, le complexe $M_{12,1,34}$ évolue ensuite lentement pour se trouver en équilibre, en fin de réaction, avec les complexes $Y_{n,z,p}$ eux-mêmes formés très lentement à partir des espèces tricondensées.

V - CINETIQUE DE LA REACTION DE COUPURE

Le mercure (II) réagit, quel que soit le pH, sur l'organostannique suivant la réaction (**19**) pour donner des dérivés de l'ion éthylmercure.

Dans la soude normale, comme dans les tampons acétate, la réaction de coupure est lente. L'ion éthylétain est hydrolysé en anion $\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^-$ ou $X_{1,4}$.

La concentration $|Hg|$ est mesurée par polarographie, la vitesse de disparition s'écrit :

$$(30) \qquad -\frac{d|Hg|}{dt} = \not{k}\,|Hg|^{\delta}\,|X_{1,4}|^{\varepsilon}$$

L'ordre de la réaction par rapport au mercure (II) : 1, est déterminé en opérant en présence d'un excès d'organostannique. Pour une solution équimoléculaire des réactifs, la courbe

$$\log\left[-\frac{d|Hg|}{dt}\right] = f(\log|Hg|)$$

est une droite de pente 2 ; l'ordre de la réaction par rapport à l'éthyl-étain (IV) est donc également unité.

On retrouve donc des résultats identiques à ceux concernant la coupure d'un radical R dans les dérivés tétrasubstitués par divers sels mercuriques en solution dans des solvants organiques variés (8, 9, 10). Ils peuvent donc s'interpréter de la même façon, c'est-à-dire par le transfert concerté d'un groupe OH et du radical éthyle entre les deux atomes métalliques La vitesse de transfert est cependant beaucoup plus lente.

Dans les tampons "acétate", la formation d'acétate d'éthylmercure est toujours plus importante lorsque la solution contient le complexe monomère $M_{1,1,p}$. On peut donc penser que l'échange a lieu sur l'entité $M_{1,1,p}$ par un transfert concerté. Il est regrettable que nous n'ayons pas plus de renseignements sur la structure de ce complexe.

Notons enfin, que la formation de $M_{12,1,34}$ s'oppose à la réaction de coupure et qu'une coordination trop forte de l'ion Hg^{2+} rend, ce qui est normal, le transfert impossible.

VI - CONCLUSION

L'étude du système $C_2H_5Sn^{3+}$ - Hg^{2+} - OH^- nous a permis de montrer que, dans la zone de pH compris entre 3,5 et 5,7, deux complexes se forment.

Le premier de formule $\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$ ou $M_{12,1,34}$, isolé sous forme de sulfate, se réduit polarographiquement dans les tampons "acétate" vers -0,8V. Le mercure est vraisemblablement tétracoordiné par quatre entités $\left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_p\right]^{(9-p)+}$, des ponts hydroxyde pouvant être échangés entre chaque groupe complexant ; la structure rappelle donc celle des hétéropolyanions.

Le deuxième de formule $\left[(C_2H_5Sn)Hg(OH)_p\right]^{(5-p)+}$ ou $M_{1,1,p}$ apparaît toujours en quantité très faible. Il est irréductible. Il présente une certaine analogie avec les métallostannoxanes dérivant de l'ion RHg^+ (1, 6), mais contrairement à ceux-ci, il peut exister en solution aqueuse.

Ces deux complexes sont en équilibre en solution avec les entités $\left[(C_2H_5Sn)_n(CH_3COO)(OH)_p\right]^{(3n-1-p)+}$ étudiées au premier chapitre.

Les réactions de complexation sont toujours en compétition avec l'échange du radical éthyle entre l'étain et le mercure. Celui-ci est lent et a lieu probablement selon un transfert concerté dans le complexe $M_{1,1,p}$.

La coordination du mercure (II) par un anion étranger ou par l'organostannique dans $M_{12,1,34}$ empêche cette coupure.

ETUDE DU SYSTEME $C_2H_5Sn^{3+}$ - Pd^{2+} - OH^-

Le chlorure de palladium est un agent de coupure des liaisons carbone-métal (32). Dans le cas de l'étain, les études ont porté sur des dérivés tétrasubstitués comportant un ou plusieurs radicaux phényle (3). La formation transitoire de phénylpalladium (II) est généralement admise.

Il est donc probable, comme dans le cas de l'ion mercurique, que des réactions de complexation et de coupure de la liaison C_2H_5Sn vont intervenir en solution aqueuse entre l'éthyltrichlorostannane et le palladium (II). Nous les avons étudiées par polarographie.

La précipitation de palladium métallique et la formation intermédiaire de solutions très colorées suggèrent des phénomènes d'oxydo-réduction pouvant conduire à la formation d'étain (II). Afin de pouvoir rejeter en toute certitude, la formation de sels stanneux, nous avons été amené à réexaminer, tant en milieu acide que basique, le système Pd(II)-Sn(II), les résultats publiés étant fragmentaires et plus ou moins en contradiction (36, 37, 38), il sera traité à la fin de ce chapitre.

I - COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DE Pd(II) et C_2H_5Sn(IV) - MILIEU BASIQUE

Le comportement polarographique du palladium (II) dans les solutions de soude est mal connu, celui de l'éthylétain (IV) a dû être précisé.

1) Etude du système Pd(II) - OH^-

Les travaux publiés (29, 30), sur la précipitation de l'hydroxyde de palladium (II) par addition de soude à une solution de tétrachloruropalladate (II) de sodium, montrent que le complexe $\left[PdCl_3(OH)\right]^{2-}$ obtenu par substitution rapide d'un ion chlorure par un ion hydroxyde évolue lentement

vers la formation du précipité par hydrolyse et polymérisation et par grossissement des particules colloïdales.

En milieu basique, la précipitation n'est pas immédiate et elle ne se produit plus en présence d'un grand excès de soude. Aucune étude des complexes hydroxo formés n'a été publiée à notre connaissance.

Il nous a donc fallu déterminer par polarographie, à force ionique unité, la composition des solutions avant et après précipitation.

a) Solutions après précipitation

Les polarogrammes des solutions contenant initialement par litre : 10^{-3} mole de $PdCl_2$ et 1 à 10^{-2} mole de soude, abandonnées un mois à 25C, puis filtrées, présentent deux vagues de réduction (fig.17) :

P_1 située au potentiel d'oxydation du mercure,

P_2 de potentiel de demi-vague égal à -1,38V dans la soude N.

La concentration en palladium (II) restant en solution $|Pd(II)|_r$ est déterminée par polarographie dans l'ammoniaque.

Pour des valeurs de pcOH inférieures à 1, la hauteur de la vague P_1 est négligeable devant celle de P_2, le courant limite total est proportionnel à la concentration $|Pd(II)|_r$.

Dans la soude N, P_2 qui est associée à un mécanisme biélectronique ne possède cependant pas un caractère de diffusion : $x = 0,95$ $\chi = 0,32$; ces anomalies sont couramment observées lors de la réduction d'anions à des potentiels très négatifs. Elle tend à se confondre avec le front de décharge du tampon par addition de gélatine.

P_2 correspond à la réduction du complexe $\left[Pd(OH)_4\right]^{2-}$ en équilibre avec l'hydroxyde de palladium (II) précipité, car le graphe de la fonction $\log i_{P_2} = f(pcOH)$ est une droite de pente -2 (fig.18a).

(31) $\quad Pd(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightleftharpoons \left[Pd(OH)_4\right]^{2-}$

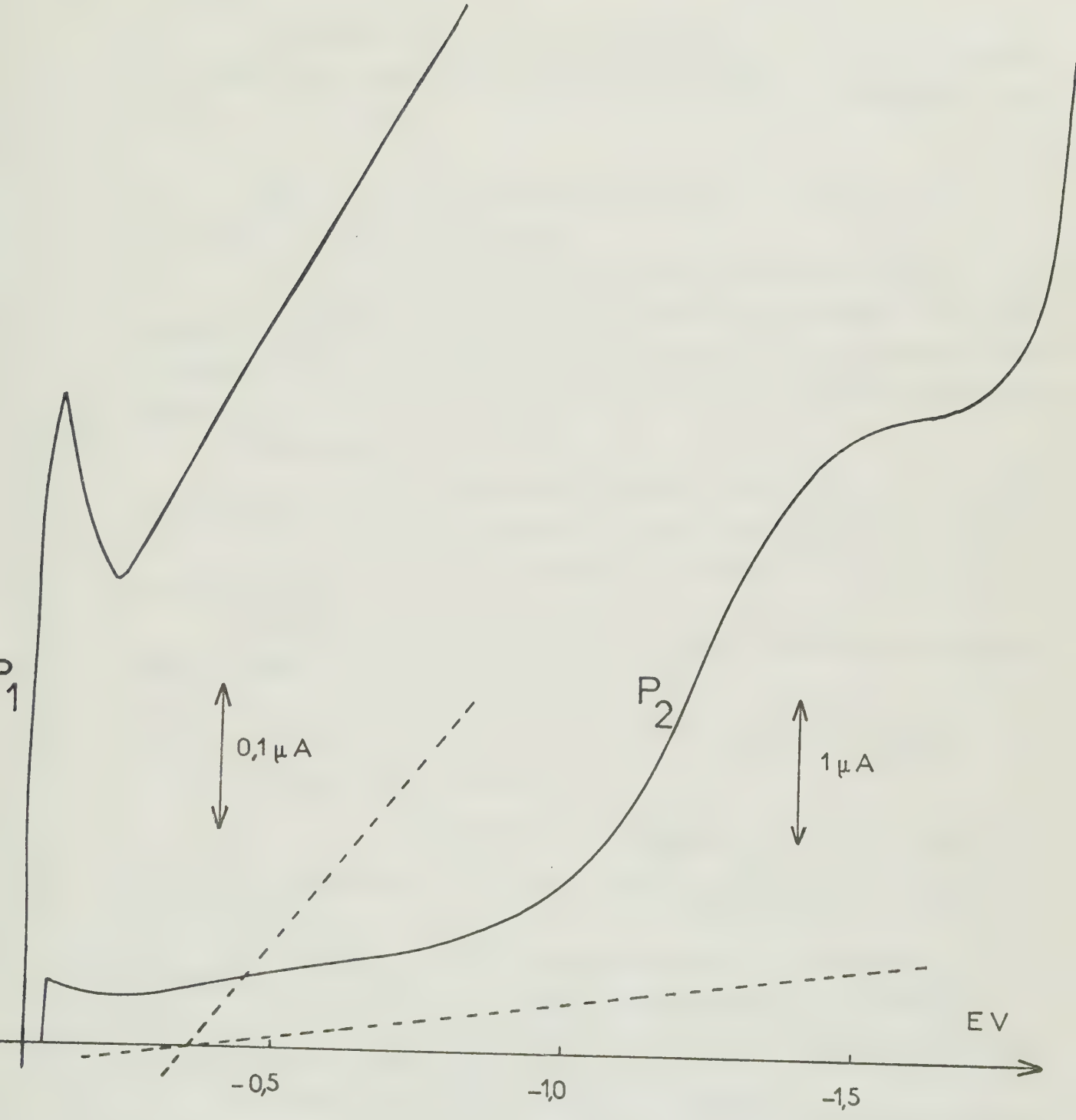


Figure 17 : Système Pd(II)-OH^-. Polarogramme d'une solution après précipitation (1 mois à 25C). Milieu : NaOH 0,13 $mol.l^{-1}$; NaCl $\mu = 1$; $Q_o c_o = 10^{-3}$.

(------) : courant résiduel du tampon seul.

La formation de cet anion qui prédomine en milieu très basique est logique, le palladium (II) ayant essentiellement la coordinence 4 plan carré.

Pour des valeurs de pcOH supérieures à 1, la hauteur de P_1 n'est plus négligeable devant celle de P_2.

P_1 n'a pas de caractère bien défini, les lois $i = kh^x$ et $i = k\tau^{\frac{1}{6}}$ ne sont pas vérifiées. L'addition de gélatine fait disparaître le pic qui termine P_1 et abaisse considérablement la hauteur de P_2, un maximum parasite se superpose donc à la deuxième vague ; la mesure de i_{P_2} perd toute signification.

Supposons

que la solution contienne en équilibre avec les ions tétrahydroxopalladate (II), uniquement l'espèce réduite le long de P_1 et

que les coefficients de diffusion de ces deux entités soient identiques.

La mesure de i_{P_1} et de $Pd(II)_r$ permet de calculer les concentrations des deux complexes dans la réaction (**32**).

(**32**) $$\left[Pd(OH)_p\right]^{(p-2)-} + (4-p)OH^- \rightleftharpoons \left[Pd(OH)_4\right]^{2-}$$

Le graphe de la fonction

$$\log \left| \left[Pd(OH)_4\right]^{2-} \right| / \left| \left[Pd(OH)_p\right]^{(p-2)-} \right| = f(pcOH)$$

est une droite de pente -1 (fig.18b). L'espèce réduite selon P_1 s'écrit donc $\left[Pd(OH)_3\right]^-$.

Le caractère mal défini de cette vague ne peut être attribué à la réduction d'un anion, car lorsqu'elle est observée, la goutte est chargée positivement ; la réaction rapide d'oxydo-réduction du complexe sur le mercure peut peut-être l'expliquer.

Notons de plus, que l'hydroxyde de palladium monomère qui devrait être plus réductible que l'anion $\left[Pd(OH)_3\right]^-$ n'existe pas dans la solution

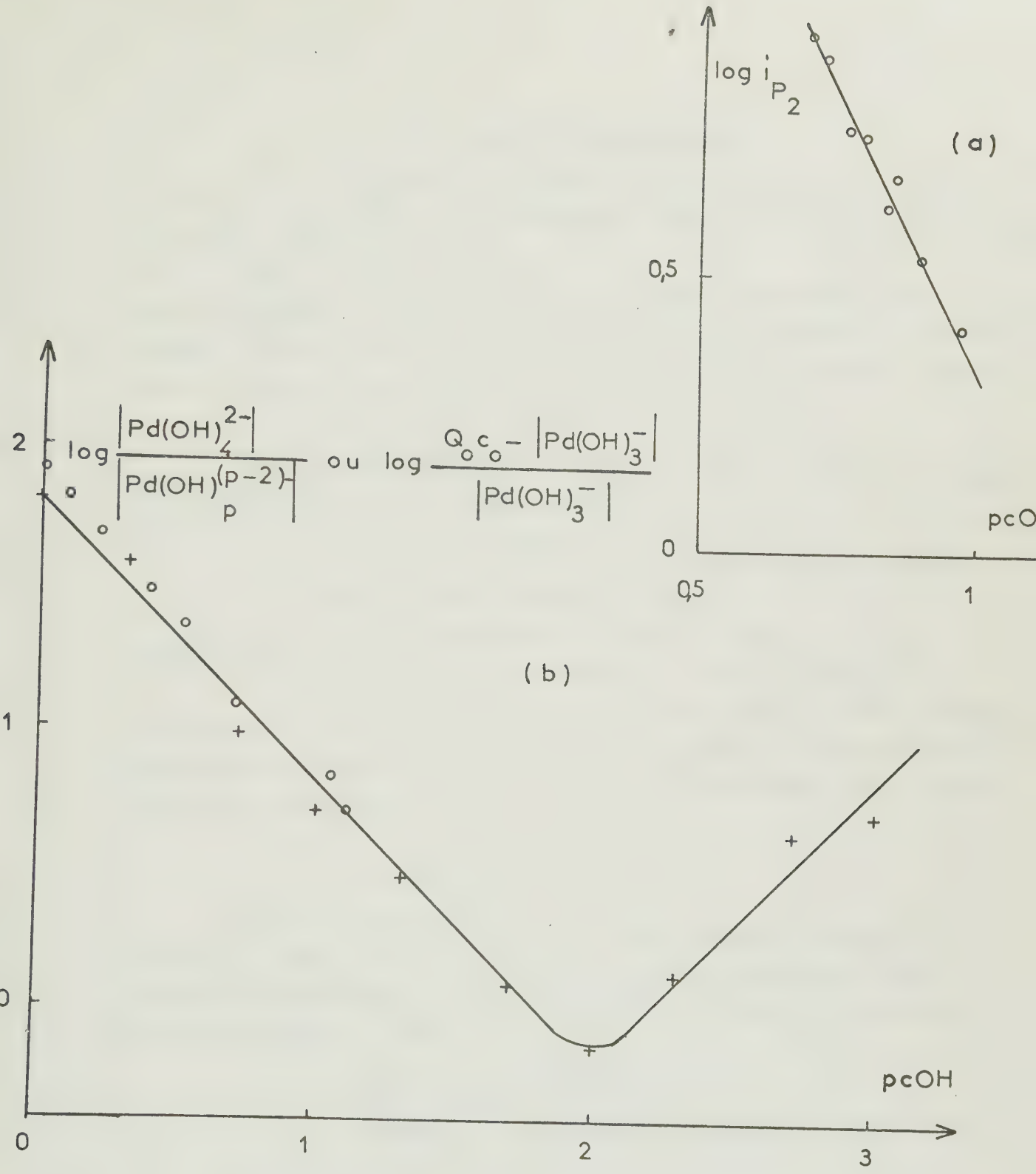


Figure 18 : Système Pd(II)-OH^-. Détermination des formules des complexes hydroxo en milieu basique, μ = 1 NaCl.

(a) $Q_o c_o = 10^{-3}$; 1 mois à 25C ; filtré.

(b) (o) $Q_o c_o = 10^{-3}$; 1 mois à 25C ; filtré.

(+) $Q_o c_o = 2.10^{-4}$; solutions fraîches.

b) Solutions avant précipitation

Les polarogrammes des solutions basiques contenant initialement 2.10^{-4} mol.l^{-1} de chlorure de palladium et n'ayant pas précipité ont la même allure que précédemment.

Pour des pcOH supérieurs à 2, la vague P_2 disparaît presque complètement en présence de gélatine. Le courant total est inférieur à la valeur attendue. Une espèce électroinactive s'est donc formée. En milieu plus basique, la réduction a lieu intégralement le long de P_1 et P_2.

Comme pour les solutions évoluées, la mesure du courant i_{P_1} permet de tracer le graphe de la fonction (fig.18b).

$$\log \left[Q_o c_o - \left| \left[Pd(OH)_3 \right]^- \right| \right] / \left| \left[Pd(OH)_3 \right]^- \right| = f(pcOH)$$

Il se compose de deux segments de droite :

- l'un de pente égale à -1, pour les valeurs de pcOH inférieures à 2, en accord avec la formation de l'anion $\left[Pd(OH)_4 \right]^{2-}$,
- l'autre de pente unité, pour les valeurs de pcOH supérieures à 2, indiquant l'apparition d'hydroxyde de palladium (II) électroinactif nécessairement polymérisé, le monomère étant obligatoirement plus facile à réduire que l'anion $\left[Pd(OH)_3 \right]^-$.

c) Conclusion

Dans les solutions de soude, les deux complexes $\left[Pd(OH)_4 \right]^{2-}$ et $\left[Pd(OH)_3 \right]^-$ réduits selon les vagues P_2 et P_1 sont en équilibre avec l'hydroxyde de palladium précipité. Nous avons pu calculer les constantes des équilibres (31) et (32).

$$\left| \left[Pd(OH)_4 \right]^{2-} \right| . \left| OH^- \right|^2 = 10^{-1,8}$$

$$\left| \left[Pd(OH)_4 \right]^{2-} \right| / \left| \left[Pd(OH)_3 \right]^- \right| . \left| OH^- \right| = 10^{1,8}$$

2) Comportement polarographique de $C_2H_5Sn(IV)$ - $\left| OH^- \right| = 10^{-2}$

Immédiatement après sa mise en solution, la réduction de l'éthyltrichlorostannane a lieu suivant trois vagues C_1, C_2 et D (24). Le long de

C_1 et D sont réduits respectivement l'acide $C_2H_5Sn(OH)_3$ et l'anion $\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^-$.

La vague C_2 est en fait un maximum parasite de C_1 qui disparaît au cours du remplacement des ions Na^+ du tampon par des ions ammonium quaternaire $(CH_3)_4N^+$.

L'anion électroinactif $\left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_{11}\right]^{2-}$ se forme au cours du vieillissement des solutions, le courant total diminue donc.

3) Comportement polarographique de Sn(IV) - $|OH^-| = 10^{-2}$

Dans ce milieu, la solubilité de l'hydroxyde stannique n'est pas négligeable ; une vague cinétique C_3 ($E^{C_3}_{1/2}$ = -1,22V ; x = 0 et α = 0,93) due à l'équilibre rapide entre les ions stannate et l'hydroxyde apparaît.

II - PRINCIPES DES MESURES

Après ce qui vient d'être exposé, il est évident que les polarogrammes en milieu basique du système $C_2H_5Sn(IV)$ - Pd(II), ne permettent pas toujours de déterminer la composition de la solution après réaction.

Les diverses espèces présentes peuvent cependant être caractérisées et dosées par polarographie dans d'autres solutions.

Nous avons employé les tampons suivants :

- T I : $|HCl| = 1$; $|NaCl| = 4$; 0,01 % gélatine
- T II : $|CH_3COOH| = 1$; $|CH_3COONa| = 1$
- T III : $|NH_3| = 1$; $|NH_4Cl| = 1$; 0,004 % alcool polyvinylique
- T IV : $|NaOH| = 1$

Le comportement polarographique de Pd(II), Sn(IV) et $C_2H_5Sn(IV)$ est connu dans ces quatre milieux. Rappelons les résultats que nous utiliserons par la suite et notons que, dans les tampons T I, T II et T III, la liaison éthyl-étain n'est pas coupée par le palladium (II) et tous les complexes présents dans la solution initiale à doser sont détruits.

1) Rappel

a) Tampon T I

Dans ce tampon, les ions tétrachloruropallate (II) sont réduits suivant une vague P de diffusion à 2 électrons ($E^{P}_{1/2}$ = -0,10V).

L'étain (IV) est réduit en deux stades successifs R et S de diffusion.

$$\begin{cases} R & Sn(IV) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(II) & E^{R}_{1/2} = -0,20V \\ S & Sn(II) + 2e^- \rightleftharpoons Sn & E^{S}_{1/2} = -0,54V \end{cases}$$

Dans un mélange Sn(IV) - Pd(II), R et P ne peuvent pas être mesurées séparément.

La réduction de l'éthyltrichlorostannane (24) a lieu suivant une vague, située à -0,52V, terminée par un pic important, sa hauteur est limitée par l'adsorption du produit réduit.

b) Tampon T II

Le palladium (II) est réduit selon une vague de diffusion située au potentiel d'oxydation du mercure.

L'étain (IV) et l'éthylétain (IV) sont électroinactifs au potentiel où la vague du palladium (II) est mesurée.

c) Tampon T III

Les ions tétraammine palladium (II) sont réduits suivant une vague de diffusion (30) ($E_{1/2}$ = -0,77V).

Le choix du rouge de méthyle comme suppresseur (30) est peu heureux, car il donne une vague au potentiel de réduction du palladium (II). Nous avons préféré utiliser l'alcool polyvinylique qui donne d'excellents résultats.

Les polarogrammes des solutions d'organostannique présentent une vague voisine de celle du cation $\left[Pd(NH_3)_4\right]^{2+}$ qui ne peut donc pas être dosé dans ce tampon en présence d'éthylétain (IV).

L'hydroxyde stannique insoluble est électroinactif.

d) Tampon T IV

Les ions $\left[Pd(OH)_4\right]^{2-}$ et $\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^{-}$ sont réduits le long de deux vagues P_2 et D très proches. Ces deux anions inhibent mutuellement leur réduction si bien que la mesure du courant $i_{P_2 + D}$ dans le mélange perd toute signification.

2) Détermination des concentrations en Pd(II), C_2H_5Sn(IV) et Sn(IV)

L'apparition d'un précipité dans les solutions basiques contenant du palladium (II) et l'organostannique nous oblige à mesurer après réaction les concentrations globales en Pd(II), C_2H_5Sn(IV) et Sn(IV) soient

$$\left|Pd(II)\right|_r \quad c \qquad \text{et} \quad \left|Sn(IV)\right|_f$$

Nous préférons ici désigner la concentration globale en palladium (II) restant en solution par $\left|Pd(II)\right|_r$ plutôt que par Qc car l'organostannique peut être complètement coupé ; on a :

$$\left|Pd(II)\right|_r = Qc = \left|Pd\right| + \sum m\left|M_{n,m,p}\right|$$

a) Aucune précipitation

Les relations suivantes étant vérifiées

$$c_o = c + \left|Sn(IV)\right|_f \text{ et } Q_o c_o = \left|Pd(II)\right|_r,$$

il suffit de déterminer la concentration $\left|Sn(IV)\right|_f$ à partir de la mesure du courant i_{P+R} dans le tampon T_I (i_P est connu).

b) Apparition d'un précipité

Le palladium total restant en solution est mesuré par polarographie dans le tampon T III ou T II suivant que c est nulle ou non.

L'étain (IV) formé est dosé comme précédemment.

La concentration $\left|Pd(II)\right|_r$ étant généralement très faible, c peut être déterminée par polarographie dans T IV.

La précision sur les dosages est satisfaisante si l'on prend la précaution de tracer de nombreuses courbes d'étalonnage dans des conditions aussi proches que possible de celles des mesures.

III - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES COMPLEXES $C_2H_5Sn^{3+}$ - Pd^{2+} - OH^-

Les complexes étudiés par polarographie se forment en milieu faiblement basique $8,5 < pH < 12,5$. Les équilibres sont atteints au bout de 1 jour à 25C en présence d'air.

1) Morphologie des polarogrammes à pH 12

Pour une concentration c_o en éthyltrichlorostannane égale à 2.10^{-4}, trois régions sont à distinguer suivant la valeur de Q_o (fig.20a).

a) $Q_o \leq 1$ - Aucune précipitation

La réduction a lieu le long de quatre vagues P_1, G_1, D et C_1 suivie ou non de son maximum C_2 (fig.19).

- P_1 est identique à la vague observée pour le palladium (II) seul et correspond donc à la réduction de l'anion $\left[Pd(OH)_3\right]^-$.

- G_1 située vers -0,58V est terminée par un pic qui disparaît par addition de gélatine. Son potentiel de demi-vague ne semble pas suffisamment négatif pour correspondre à la réduction de l'organostannique. Le courant i_{G_1} est proportionnel à Q_o mais ne représente que 55 % du courant de diffusion i_{P_2} du palladium (II) seul, polarographié dans T IV à la concentration $Q_o c_o$. Les lois $i = kh^x$ et $i = k\tau^{\gamma}$ ne sont pas vérifiées, le coefficient de température ω est voisin de 1,4 %, son caractère est donc mal défini.

- C_1, son maximum C_2 et D correspondent aux vagues de réduction de l'organostannique seul. Leurs caractères sont toujours aussi mal définis. Dans les solutions concentrées $c_o \geqslant 5.10^{-4}$, C_1 prend un caractère d'adsorption partiel : i limité ; $x = 0,75$; $\gamma = 0,2$; $\omega = 1,8$ % (fig.20b). Le maximum C_2 disparaît presque complètement par addition de palladium (II).

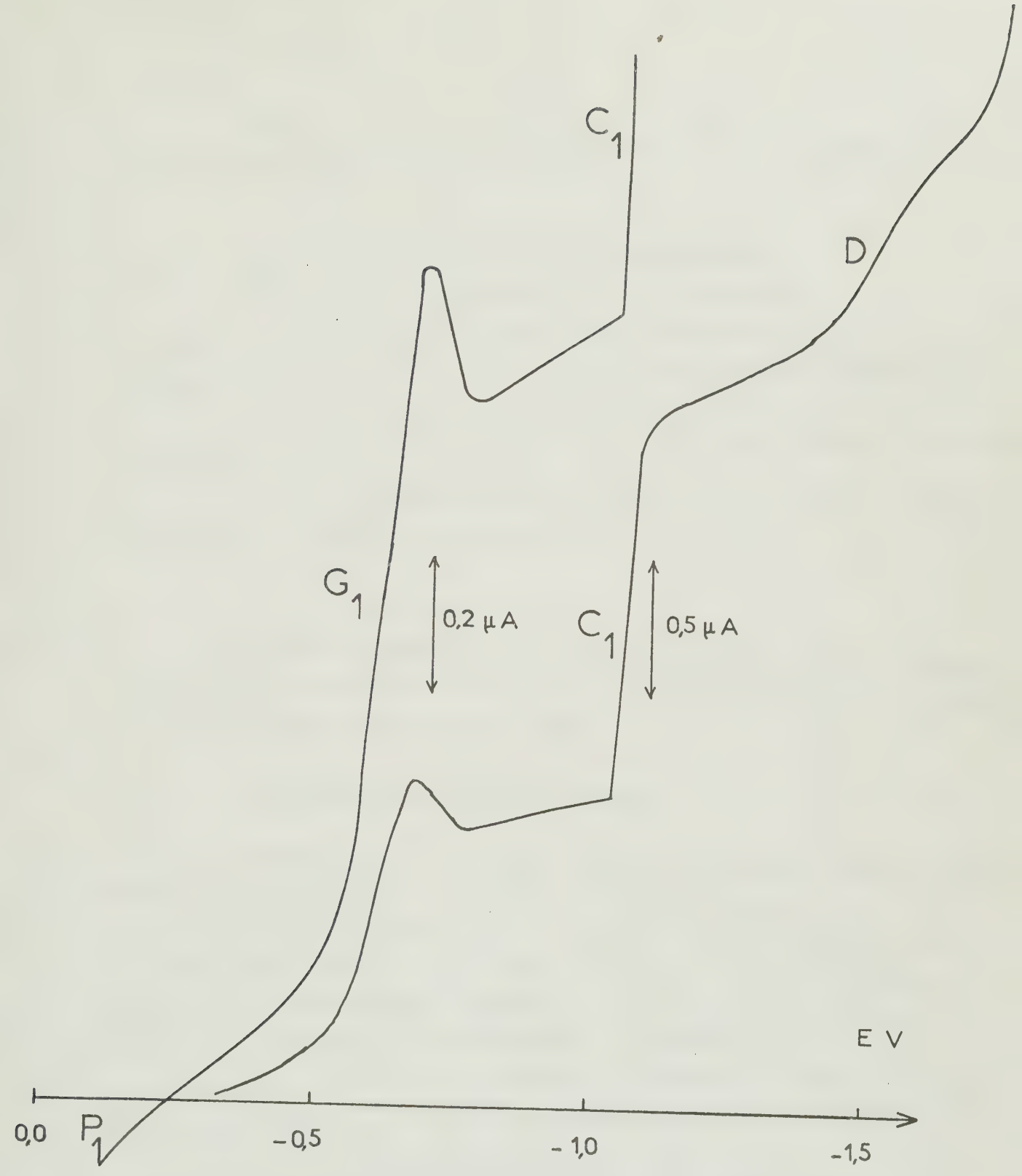


Figure 19 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Pd^{2+} - OH^-. Polarogramme dans le tampon : $|OH^-| = 10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$. 1 jour à 25C en présence O_2.
$c_o = 2.10^{-4}$, $Q_o = 0,6$.

Pour $Q_o > 0,1$, le courant i_{C_1} croît avec Q_o à c_o constant (fig.20a) alors que la hauteur de D diminue rapidement.

b) $1 \leq Q_o \leq 2$ - Aucune précipitation

Deux vagues supplémentaires G_2 et C_4 apparaissent.

- le courant i_{P_1} passe par un maximum pour Q_o voisin de 1,8 ; i_{G_1} et i_{C_1}, maximaux pour Q_o égal à 1, décroissent rapidement quand Q_o augmente.

- G_2 est située vers -0,8V et sa hauteur passe par un extremum pour Q_o égal à 1,9.

- C_4, de potentiel de demi-vague voisin de -1,36V, ne peut être mesurée car elle est trop proche de D.

c) $Q_o \geq 2$

Un précipité d'hydroxyde de palladium apparaît. Après filtration, la solution ne contient plus que de l'étain (IV) réductible selon C_3. Toutes les liaisons éthyl-étain sont donc coupées.

2) Voltammogrammes sur goutte pendante

Le voltamogramme sur goutte pendante d'une solution présentant les vagues G_1 et C_1 ($Q_o = 1$; $c_o = 2.10^{-4}$) se compose de deux pics.

Celui qui est associé à G_1 a l'allure caractéristique d'un "pic" cinétique c'est-à-dire qu'il a la même forme qu'une vague polarographique. Il est suivi d'un maximum qui disparaît au cours du troisième balayage sur la même goutte. Aucun pic de réoxydation n'est associé à G_1.

A C_1 est liée un "pic" identique au précédent. Au cours du balayage retour apparaît un massif anodique caractéristique de la réoxydation du produit réduit $(C_2H_5Sn)_n$.

On peut donc conclure que suivant G_1 et C_1 sont observées les réductions cinétiques du palladium (II) complexé et de l'organostannique.

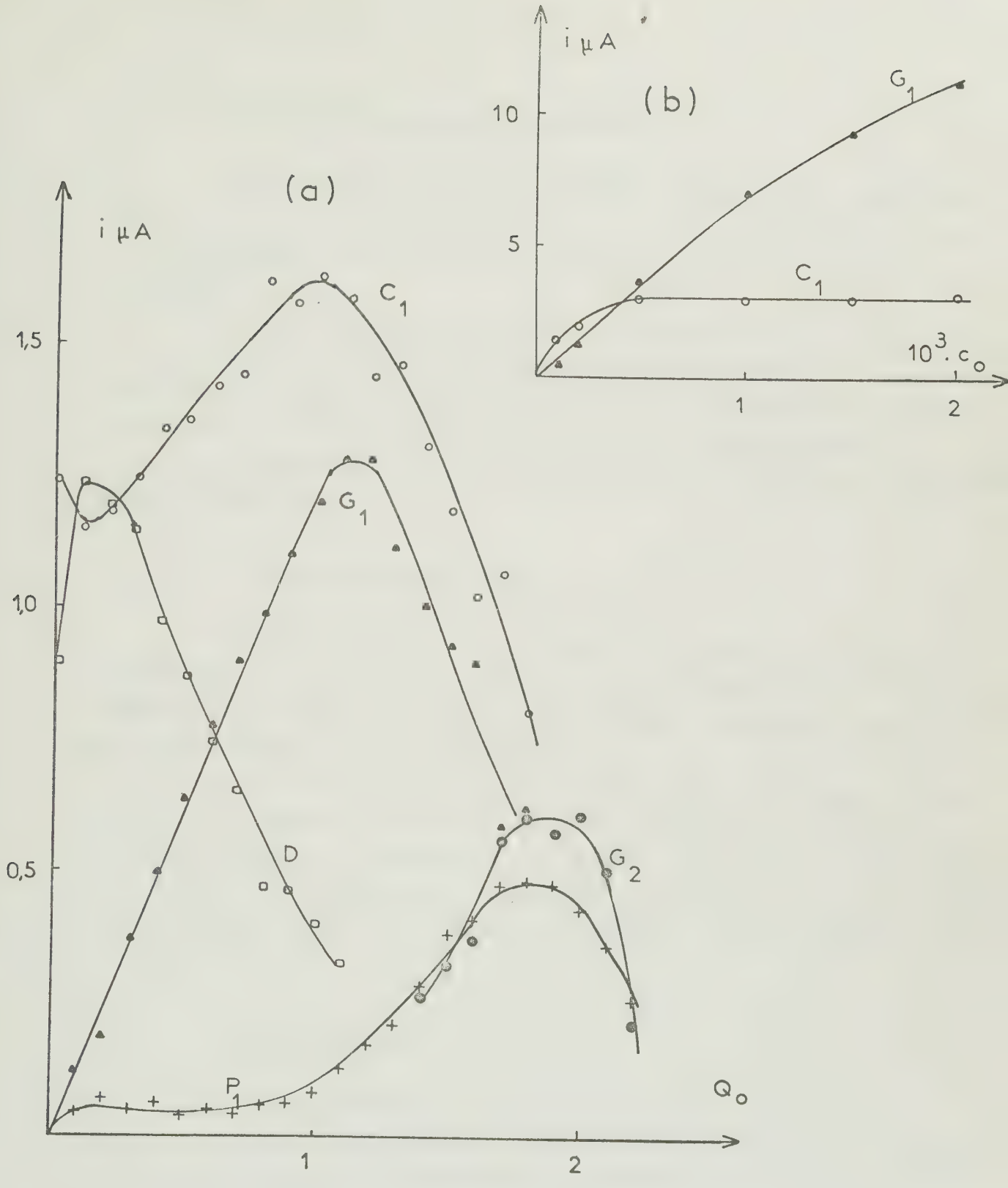


Figure 20 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Pd^{2+} -OH^-. Milieu : $|OH^-| = 10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$; 1 jour à 25C en présence d'oxygène.

(a) Variation de i_{P1}(+), i_{G1}(▲), i_{G2}(●), i_{C1}(o), et i_D(o) avec Q_o ; $c_o = 2.10^{-4}$.

(b) Variation de i_{G1}(▲) et i_{C1}(o) avec c_o ; $Q_o = 1$.

3) Electrolyses sur cathode de mercure

Une électrolyse à potentiel contrôlé effectuée sur le palier de G_1 ($Q_o = 1$; $c_o = 2.10^{-4}$) met globalement en jeu 2F par atome-g de palladium et le polarogramme final ne contient plus que les vagues C_1, C_2 et D de l'organostannique seul.

Il n'est cependant pas possible de la poursuivre sur le palier de C_1, la cathode est en effet devenue un amalgame de palladium sur lequel la réduction de l'organostannique est plus difficile. Le potentiel ne peut être diminué car la surtension de l'hydrogène est, par contre, abaissée.

Le palladium (II) dans le complexe $C_2H_5Sn(IV)$ - Pd(II) est donc bien réduit le long de G_1.

4) Courbe électrocapillaire

L'examen de la courbe électrocapillaire (fig.21) montre que le dépolarisant, c'est-à-dire le complexe entre le palladium (II) et l'organostannique est adsorbé, car il n'y a aucun phénomène tensio-actif avec le palladium (II) seul ou l'organostannique seul.

Le long de G_1 apparaît un nouvel abaissement de la tension interfaciale, la désorption a lieu vers -0,7V. Un des produits résultant de la réduction suivant G_1 s'adsorbe donc. Il ne peut s'agir que de l'organostannique qui est libéré au cours de l'électrolyse du complexe et qui est différent de l'acide $C_2H_5Sn(OH)_3$ et de l'anion $\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^-$ non tensio-actifs à ce potentiel.

5) Influence du pH

Pour Q_o inférieur à 1 et par diminution de pH, le courant i_{P_1} augmente, la hauteur de G_1 diminue, C_1 conserve les mêmes caractéristiques et D tend à disparaître. La diminution du pH empêche la formation des complexes palladium (II) - éthylétain (IV), ils sont également détruits en milieu très basique.

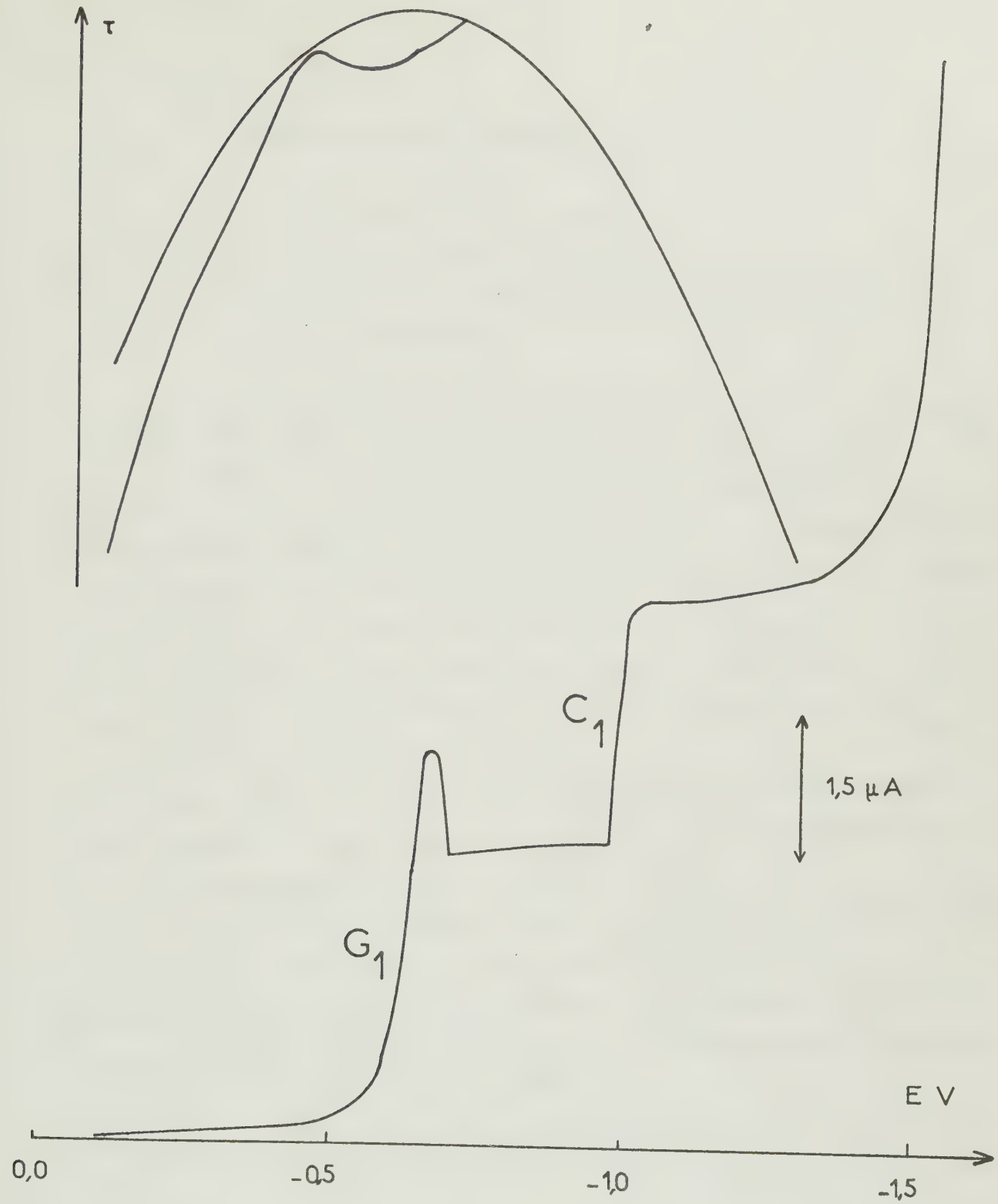


Figure 21 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Pd^{2+} -OH^-. Polarogramme et courbe électrocapillaire en milieu basique : $|OH^-| = 10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$; 1 jour à 25C en présence d'oxygène ; $c_o = 10^{-3}$, $Q_o = 0,5$.

6) Interprétation et conclusion

a) Q_o inférieur ou égal à 1

La variation du courant i_{G_1} avec Q_o montre qu'un complexe de formule $\left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$ ou $M_{1,1,p}$ se forme. Nous admettrons qu'à ce pH élevé, il n'est pas polycondensé.

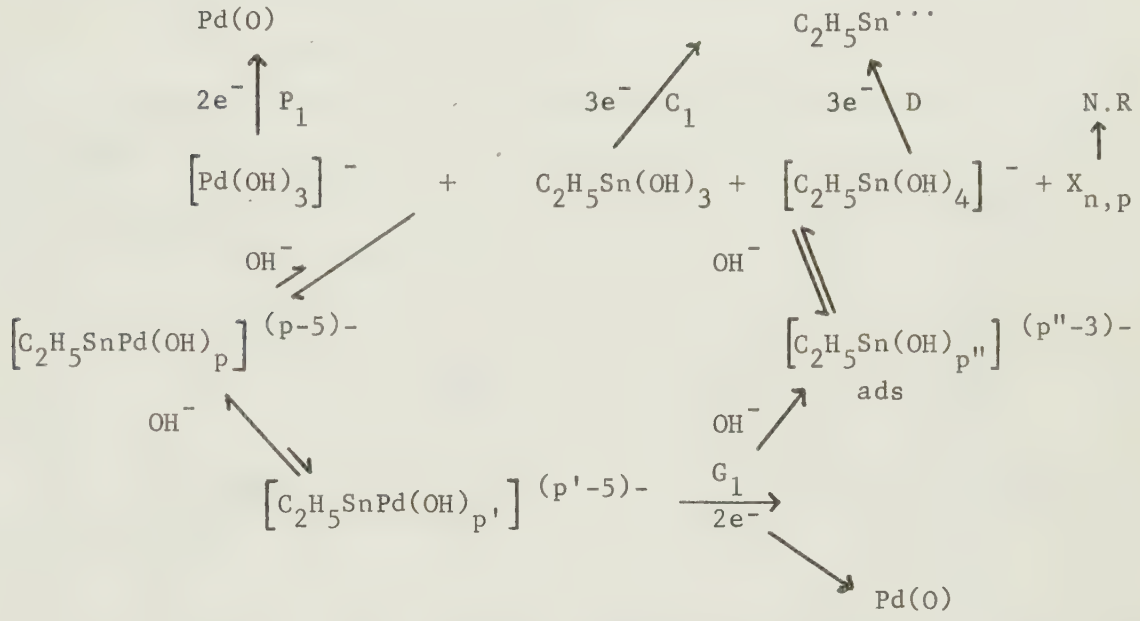
P_1 correspond alors à la réduction cinétique des ions $\left[Pd(OH)_3\right]^-$ provenant de la dissociation du complexe $M_{1,1,p}$.

Selon G_1 est réduit cinétiquement le palladium (II) de $M_{1,1,p}$. En effet, la valeur du rapport i_{G_1}/i_{P_2} et l'allure du voltamogramme sur goutte pendante indiquent avec certitude que l'espèce réduite à l'électrode est différente de celle existant en solution. La valeur du potentiel de demi-vague $E_{1/2}^{G_1}$ est en faveur de la réduction à l'électrode d'un autre complexe $M_{1,1,p}''$, vraisemblablement moins basique, en équilibre avec le premier et non de l'anion $\left[Pd(OH)_3\right]^-$ issu de la décomposition de $M_{1,1,p}$ (réduit d'ailleurs selon P_1).

La vague cinétique G_1 est perturbée par des phénomènes d'adsorption si bien que les lois $i = kh^x$ et $i = k\tau^\gamma$ ne sont pas vérifiées. Sa hauteur maximale ne dépend que du pH pour c_o donnée.

L'organostannique libéré s'adsorbe, il réagit plus ou moins rapidement sur les ions OH^- pour donner l'acide $C_2H_5Sn(OH)_3$ et l'anion $\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^-$ réduits selon C_1 et D et des espèces électroinactives, si bien que le courant i_{C_1+D} toujours inférieur à i_d n'a aucune raison de demeurer constant ; de plus la hauteur de C_1 est limitée par des phénomènes d'adsorption dûs au produit réduit $(C_2H_5Sn)_n$.

Nous pouvons donc proposer le schéma de réduction suivant.



b) Q_o compris entre 1 et 2

La variation des courants i_{P1} et i_{G_2} indique la formation d'un nouveau complexe $\left[C_2H_5SnPd_2(OH)_p\right]^{(p-7)-}$ ou $M_{1,2,p}$.

Il serait réduit par un mécanisme comparable au précédent suivant les vagues P_1, G_2 et C_4.

La basicité des deux complexes n'a pas pu être déterminée.

IV - ETUDE DE LA REACTION DE COUPURE

Les produits résultant de la réaction de coupure de la liaison carbone-étain par la palladium (II) sont différents suivant qu'elle est effectuée en présence d'oxygène ou sous atmosphère inerte. Elle n'est rapide qu'en milieu basique et sera étudiée au dessus de pH 12. L'organostannique seul est stable dans ces conditions.

Les composés organopalladiques aliphatiques RPdX sont des produits très instables non isolés (33), ils sont cependant stabilisés par des coordinats accepteur π comme la triphénylphosphine ; la formation, en fin de réaction, d'ion éthylpalladium (II) ne peut donc pas être envisagée.

1) Etude en présence d'oxygène

a) NaOH 1N

Dans la soude N, les anions éthyltétrahydroxostannate (IV) sont intégralement décomposés par le palladate $\left[Pd(OH)_4\right]^{2-}$, après un chauffage de jours à 40C. L'étain est entièrement récupéré sous forme de stannate. La réaction globale de coupure s'écrit :

(33) $$\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^- + \left[Pd(OH)_4\right]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \left[Sn(OH)_6\right]^{2-} + \left[Pd(OH)_4\right]^{2-} + C_2H_5^{\cdot}$$

Le palladate étant régénéré, des traces suffisent pour couper tout l'organostannique.

Le radical éthyle coupé peut réagir sur lui-même ou sur l'eau pour donner principalement du butane, de l'éthane, de l'éthanol et de l'éthylène (31). Ces produits étant difficiles à détecter dans les conditions opératoires utilisées, nous avons effectué la même réaction avec le phényltrichlorostannane ; le biphényle formé préférentiellement est accompagné de traces de phénol. La formation de butane et d'éthanol peut donc être envisagée dans le cas du radical éthyle.

L'étude cinétique entreprise, afin de préciser le mécanisme, montre qu'au début de la réaction, la concentration en étain (IV) formé, faible devant c_o, croît linéairement avec le temps (fig.22).

La concentration en palladium (II) étant constante, l'équation de vitesse (34)

(34) $$\begin{cases} \dfrac{d\left|Sn(IV)\right|_f}{dt} = k' \left|\left[Pd(OH)_4\right]^{2-}\right|^{\delta} \cdot \left|\left[C_2H_5Sn(OH)_4\right]^-\right|^{\varepsilon} \\ \text{si } \varepsilon = 1 \quad -Log(1 - \left|Sn(IV)\right|_f/c_o) \neq \left|Sn(IV)\right|_f/c_o = k'(Q_o c_o)^{\delta} t \end{cases}$$

ne vérifie les résultats expérimentaux que si l'ordre par rapport à l'organostannique est égal à 1.

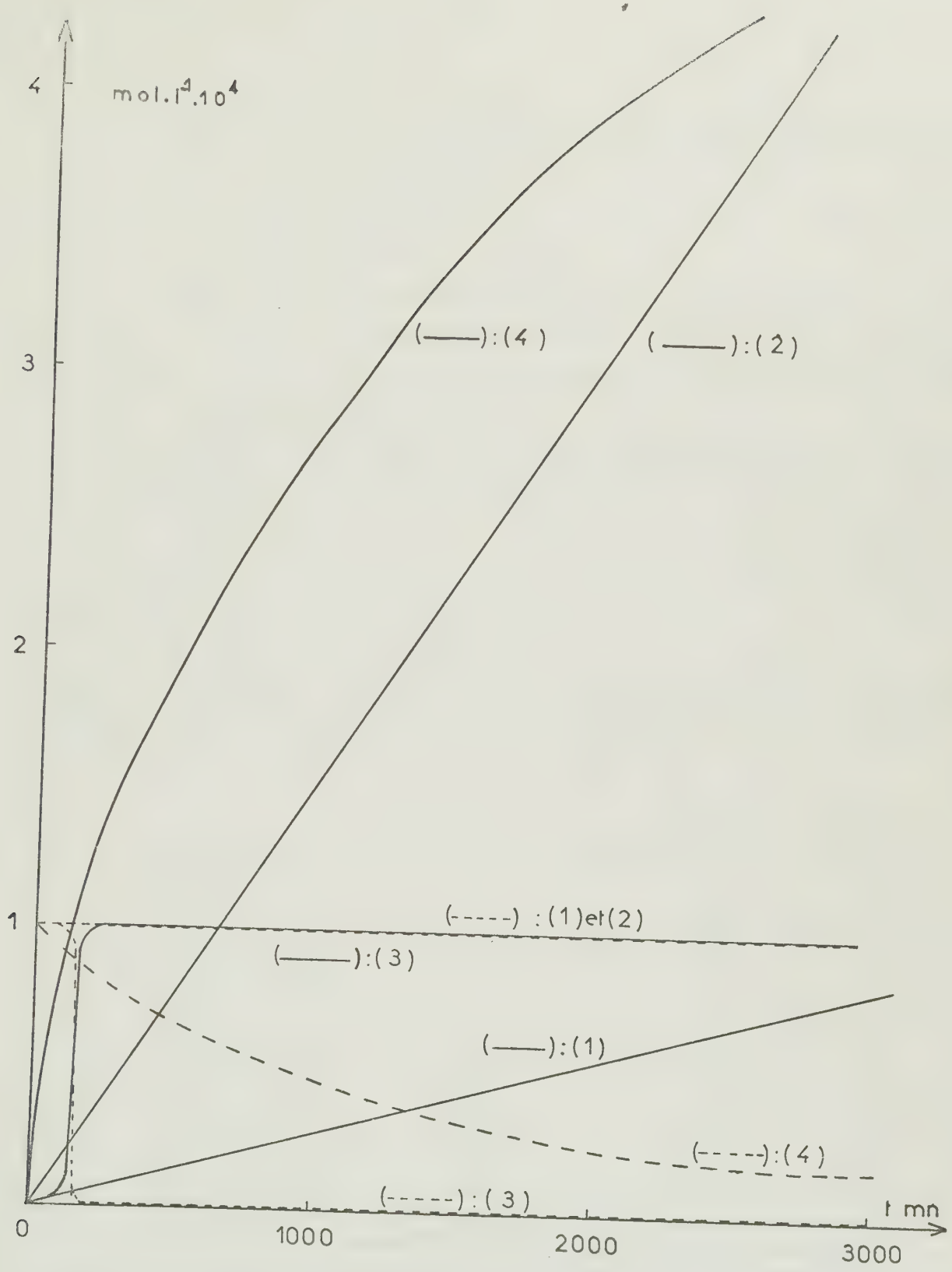


Figure 22 : Système $C_2H_5Sn^{3+}$ -Pd^{2+} -OH^-. Etude cinétique de la réaction de coupure ; $c_o = 2.10^{-3}$; $Q_o = 0,05$.

(——) : $|Sn(IV)|_f$; ((-------) : $Q_o c_o$, (1) et (2) ; $|Pd(II)|_r$, (3) et (4)).

En présence d'oxygène : (1) $|NaOH| = 1$; (2) $|OH^-| = 10^{-2}$, NaCl $\mu = 1$;

sous atmosphère inerte : (3) $|NaOH| = 1$; (4) $|OH^-| = 10^{-2}$, NaCl $\mu = 1$.

La réaction est également d'ordre 1 par rapport au palladate.

b) $|OH^-| = 10^{-2}$

- Fin de réaction

Dans les solutions abandonnées 20 jours à 40C, apparaît un léger précipité d'hydroxydes de palladium et d'étain. Les concentrations globales $|Sn(IV)|_f$ et c dans le filtrat sont déterminées par polarographie dans les tampons T II, T I et T IV (Tableau 7).

Sur les polarogrammes du filtrat ($Q_o < 0,04$), on relève la vague G_1 caractéristique du complexe $\left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$, le courant de réduction de l'organostannique i_{C_1+D} étant inférieur à la valeur attendue i_d (courant de diffusion dans la soude N de $C_2H_5SnCl_3$ à la concentration c), l'espèce électroinactive $\left[(C_2H_5Sn)_3(OH)_{11}\right]^{2-}$ s'est donc formée ; l'étain (IV) est réduit le long de la vague C_3.

En présence de quantités plus importantes de palladium (II), la coupure est complète, une partie de l'étain (IV) et la presque totalité du palladium (II) ont précipité sous forme d'hydroxydes.

Q_o	$c.10^4$	$\|Sn(IV)\|_f.10^4$	$\left[c + \|Sn(IV)\|_f\right].10^4$
0,01	3,2	12,4	15,6
0,02	3,2	12,4	15,6
0,03	1,9	15,8	17,7
0,04	0,6	17,1	17,7
0,05	0	17,5	17,5
0,06	0	17,8	17,8
0,07	0	18,0	18,0
0,08	0	17,3	17,3
0,09	0	16,9	16,9
0,10	0	17,0	17,0

Tableau 7 : Valeurs des concentrations en éthylétain (IV) et étain (IV) restant en solution après réaction pendant 20 jours à 40C ; $c_o = 2.10^{-3}$; $|OH^-| = 10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$.

- L'étude cinétique (fig.22) montre que le début de la réaction est plus rapide que dans la soude. Dans les conditions choisies (Q_o = 0,05), elle est d'ordre 1 par rapport au palladium (II) en solution, c'est-à-dire par rapport au complexe $\left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$. La présence d'un excès d'organostannique ne modifie donc pas la vitesse de la réaction.

c) Interprétation

Par analogie avec les réactions de coupure par le mercure (II), il semble logique d'admettre que celle-ci a lieu par l'intermédiaire du composé organopalladique $C_2H_5Pd(II)$ qui se décompose ensuite rapidement alors que le dérivé organomercurique est stable.

La décomposition de $C_2H_5Pd(II)$ peut libérer du palladium (I) qui, rapidement oxydé par l'oxygène, régénère le palladium (II). La formation de Pd(I) a déjà été suggérée dans la réaction de l'acétate de palladium sur le benzène, l'acétate de phénylpalladium se décomposerait en biphényle et Pd^+ isolé dans le complexe $\left[Pd(C_6H_6)H_2O\ ClO_4\right]_n$ (48). Il est instable et très réducteur.

Le mécanisme suivant peut donc être proposé. Pour simplifier l'écriture, nous ne ferons pas figurer les ions OH^- qui interviennent.

(35) $C_2H_5Sn(IV) + Pd(II) \rightleftharpoons \left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$ rapide

(35) $\left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-} \longrightarrow Sn(IV) + C_2H_5Pd(II)$ lente

(36) $C_2H_5Pd(II) \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + Pd(I)$

(37) $Pd(I) \xrightarrow{O_2} Pd(II)$

(36) et (37) très rapides

Les différences de vitesse observées entre les solutions de soude 10^{-2} et 1N s'interprètent aisément si l'on suppose, que la réaction de coupure a lieu par l'intermédiaire du complexe $\left[C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$ qui se forme plus rapidement qu'il ne se coupe, et, que l'organopalladique s'écrit en réalité C_2H_5PdOH.

L'hydroxyde de palladium peut partiellement ou totalement précipiter au cours de la réaction suivant la basicité du milieu.

On retrouve donc, comme pour le mercure (II), le complexe $M_{1,1,p}$ dans le mécanisme de coupure.

2) Etude sous atmosphère inerte

a) NaOH 1N

La réaction est plus rapide en l'absence d'oxygène, un précipité noir apparaît.

- Fin de réaction

Pour Q_o inférieur à 1, la formation d'un ion étain (IV) correspond à la précipitation d'un atome de palladium. La somme $|Sn(IV)|_f + c$ restant égale à c_o, il n'y a pas précipitation d'étain.

Pour Q_o supérieur à 1, dans les solutions les plus concentrées ($c_o = 10^{-3}$), la totalité du palladium a précipité alors qu'en milieu dilué ($c_o = 2.10^{-4}$), une partie reste en solution.

- L'étude cinétique (fig.22) montre qu'après une période d'induction durant laquelle la concentration en étain (IV) est identique à celle formée en présence d'oxygène, la réaction se poursuit très rapidement, le palladium précipite et la réaction s'arrête.

Dans les mêmes conditions, le phényltrichlorostannane réagit en donnant du biphényle et du phénol.

b) $|OH^-| = 10^{-2}$

Comme dans la soude N, un précipité noir apparaît.

- En fin de réaction

Les polarogrammes ne présentent plus que les vagues C_1 (le maximum C_2) et D caractéristiques de la réduction de l'organostannique et la vague cinétique C_3 liée à l'étain (IV) ; la totalité du palladium a précipité.

Le rapport entre le nombre de moles d'étain (IV) formées et le nombre d'atomes de palladium précipités (noté pd) (Tableau 8) peut devenir très supérieur à 1 pour les faibles valeurs de Q_o. Pour $c_o = 2.10^{-4}$, une partie de l'étain a précipité.

Q_o	$10^4.c$	$10^4.\|Sn(IV)\|_f$	$10^4.(c+\|Sn(IV)\|_f)$	$\frac{\text{moles } Sn(IV)_f}{pd}$
$c_o = 2.10^{-3}$ $\|Pd(II)\|_r = 0$				
0,01	17,4	2,90	20,3	14,5
0,02	14,6	4,50	19,1	11,2
0,03	6,9	13,5	20,4	22,5
0,04	10,3	10,4	20,7	13,0
0,06	9,2	10,8	20,0	9,0
0,07	6,6	14,7	21,3	10,5
0,09	7,2	12,9	20,1	7,2
$c_o = 2.10^{-4}$ $\|Pd(II)\|_r = 0$				
0,1	0,84	0,96	1,80	4,8
0,2	0,82	0,85	1,67	2,1
0,3	0,71	0,89	1,60	1,5
0,4	0,24	1,00	1,29	1,3
0,5	0,19	1,10	1,29	1,1
0,6	0	1,60	1,60	1,3
0,7	0	1,48	1,48	1,1
0,8	0	1,58	1,58	1,0
0,9	0	1,84	1,84	1,0
1,0	0	1,96	1,96	1,0
1,1	0	1,92	1,92	0,9
1,2	0	1,90	1,90	0,8
1,3	0	1,91	1,91	0,7
1,4	0	2,00	2,00	0,7
1,5	0	2,00	2,00	0,7

Tableau 8 : Détermination des concentrations dans le filtrat après coupure sous atmosphère inerte ; $|OH^-| = 10^{-2}$; NaCl $\mu = 1$; 48 h à 40C.

- L'étude cinétique (fig.22) montre que la réaction est, au début, plus rapide qu'en présence d'oxygène. Le rapport entre les nombres de moles $Sn(IV)_f$ et pd n'est pas constant.

Le mécanisme présente donc, dans ces deux milieux, un aspect catalytique.

c) Interprétation

La coupure de la liaison carbone-étain est beaucoup plus rapide sous atmosphère inerte qu'en présence d'oxygène, une espèce facilement oxydable doit donc prendre part à la réaction. Il ne peut s'agir que du palladium (I) issu de la réaction (**36**) ; il serait donc lui-même un agent de rupture de la liaison éthyl-étain.

(**38**) $C_2H_5Sn(IV) + Pd(I) \longrightarrow C_2H_5Pd + Sn(IV)$

L'aspect catalytique du processus global nécessite une décomposition rapide de l'éthylpalladium avec régénération du palladium (I). Deux réactions peuvent être proposées.

- La première est l'hydrolyse classique d'un organométallique :

(**39**) $C_2H_5Pd + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + Pd(I) + OH^-$

- La seconde analogue à la démercuration des organomercuriques (49) s'écrit

(**40**) $C_2H_5Pd + Pd(II) + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Pd(I) + Pd(O)$

L'ensemble des réactions (**35**), (**36**), (**38**), (**39**) et (**40**) permet d'expliquer la plupart des phénomènes observés.

- Dans la soude N, le processus aurait lieu principalement par les réactions (**35**), (**36**), (**38**) et (**40**) :

$$\begin{cases} C_2H_5Sn(IV) + Pd(II) \rightleftharpoons M_{1,1,p} \longrightarrow Sn(IV) + C_2H_5Pd(II) \\ C_2H_5Pd(II) \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + Pd(I) \\ Pd(I) + C_2H_5Sn(IV) \longrightarrow C_2H_5Pd + Sn(IV) \\ C_2H_5Pd + Pd(II) + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Pd(I) + Pd(O) \end{cases}$$

Les deux premières interviennent seules pendant la période d'induction (des traces d'oxydants risquent toujours de la prolonger). Lorsque la concentration en palladium (I) formé selon (**36**) devient suffisante, la coupure se poursuit essentiellement grâce aux deux dernières réactions (**38**) et (**40**), beaucoup plus rapides. Le bilan global, après la période d'induction

$$C_2H_5Sn(IV) + Pd(II) + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + Sn(IV) + Pd(O)$$

explique la formation d'un atome de palladium par étain (IV).

L'apparition de phénol, lors de la coupure du phényltrichlorostannane est également bien normale.

Dans les solutions concentrées ($c_o \geqslant 10^{-3}$) et pour Q_o supérieur à 1, la précipitation de tout le palladium serait due à la formation de phases insolubles Pd-PdO plus ou moins bien définies (45) ; nous avons, en effet, constaté que l'addition de noir de palladium fraîchement préparé à une solution de tétrahydroxopalladate (II) provoque la précipitation de l'hydroxyde.

- Pour $|OH^-| = 10^{-2}$, la période d'induction n'existe pratiquement pas, car la réaction (**35**) est plus rapide. Par contre, la complexation du palladium (II) par l'organostannique défavorise la réaction de dépalladation (**40**). Le processus (**39**) d'hydrolyse de l'éthylpalladium devient prépondérant, le rapport (moles de $Sn(IV)_f$/pd) devient supérieur à 1, pour les faibles valeurs de Q_o. Le schéma réactionnel est essentiellement constitué des réactions suivantes :

$$\begin{cases} C_2H_5Sn(IV) + Pd(II) \rightleftharpoons M_{1,1,p} \longrightarrow Sn(IV) + C_2H_5Pd(II) \\ C_2H_5Pd(II) \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + Pd(I) \\ C_2H_5Sn(IV) + Pd(I) \longrightarrow C_2H_5Pd + Sn(IV) \\ C_2H_5Pd + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + Pd(I) + OH^- \end{cases}$$

La précipitation d'étain en fin de réaction ($0,1 < Q_o < 1,5$; $c_o = 2.10^{-4}$) pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe organostannique - palladium (I) insoluble. Cette précipitation entraîne la

décomposition du complexe $M_{1,1,p}$ et indique que la réaction (38) doit également procéder par l'intermédiaire d'un complexe.

3) Conclusion

Le palladium (II) coupe la liaison carbone-étain de l'éthylétain (IV) selon un mécanisme complexe.

Sous atmosphère d'argon ou d'oxygène, l'étape initiale est la même. C'est une réaction d'échange du radical éthyle dans le complexe 1,1 organostannique-palladium (II) conduisant à la formation d'étain (IV) et d'éthylpalladium (II).

Ce dernier instable se décompose rapidement en radical éthyle et palladium (I).

En présence d'oxygène, le palladium (I) s'oxyde rapidement et régénère le réactif. La réaction a un aspect catalytique et elle est d'ordre 1 par rapport au complexe $M_{1,1,p}$.

Sous atmosphère inerte, le palladium (I) coupe plus rapidement la liaison carbone-étain que le composé de départ. L'éthylpalladium formé est soit hydrolysé avec régénération du palladium (I), soit oxydé par le palladate avec formation de métal et d'éthanol.

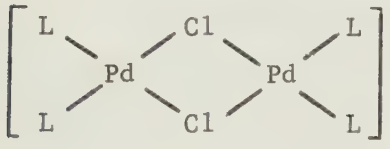
La précipitation d'étain pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe insoluble du palladium (I). Enfin, la précipitation de l'hydroxyde de palladium est modifiée par addition de métal très divisé.

IV - ETUDE DU SYSTEME Sn(II)-Pd(II)

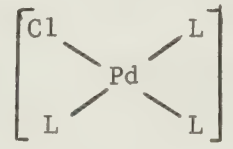
Nous n'avons jamais envisagé au cours de l'étude du mécanisme de coupure la formation d'étain (II), les résultats exposés ci-dessous justifient cette hypothèse.

Devant les résultats publiés, nous avons entrepris une étude complète de ce système en milieu acide et basique.

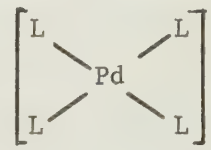
En milieu acide, les complexes formés (34, 35) ont tout d'abord été utilisés pour le dosage spectrophotométrique des ions palladium. Par la suite, trois anions ont été précipités sous forme de sels de tétraphénylarsonium (36, 37) ; dans le premier le palladium serait au nombre d'oxydation I.



(36)



et



(37)

$L = SnCl_3^-$

Cependant, YOUNG (38) pense que le système est instable et plus compliqué.

1) Etude du système Pd(II)-Sn(II)-Tampon T I

Toutes les mesures sont effectuées sous atmosphère d'argon.

Nous désignerons par

s_o la concentration initiale en étain (II),

$Q_o s_o$ la concentration initiale en palladium (II),

$|Sn(II)|_r$ et $|Pd(II)|_r$ les concentrations globales en étain (II) et palladium (II) restant dans la solution après précipitation,

$|Sn(IV)|_f$ la concentration en étain (IV) dans les filtrats non réoxydés,

$|Sn(IV)|_t$ la concentration en étain (IV) dans les filtrats après réoxydation,

sn et pd le nombre de moles d'étain et de palladium précipitées.

a) Principe des mesures

Dès le mélange des réactifs, une coloration jaune apparaît. Les polarogrammes de ces solutions sont la superposition de ceux de l'étain (II) et du palladium (II) ; le ou les complexes formés, sans doute très labiles, sont réduits normalement comme leurs constituants seuls.

La coloration évolue lentement vers le brun. Au bout de quelques jours, un produit noir précipite. Après 5 jours, les mélanges sont filtrés et les filtrats, parfois colorés, sont polarographiés avant et après oxydation. Avant réoxydation, la polarographie révèle la formation d'étain (IV) (vague R), il reste du palladium (II) (P) et de l'étain (II) (S). Après réoxydation, la solution incolore ne contient plus que les ions Pd(II) et Sn(IV).

La concentration en palladium (II), $|Pd(II)|_r$, est mesurée par polarographie dans le tampon T III, ce qui conduit à la valeur i_p du courant limite de réduction dans le milieu T I. La mesure du courant i_{P+R} permet alors de connaître la concentration en étain (IV) formé ; la quantité d'étain (II) présent dans la solution est alors déduite de la valeur du courant total i_{P+R+S}.

b) Résultats

Les relations expérimentales montrent que

$$\begin{cases} |Sn(II)|_r + |Sn(IV)|_f = |Sn(IV)|_t \\ s_o + Q_o s_o = |Sn(II)|_r + |Pd(II)|_r + 2|Sn(IV)|_f \end{cases}$$

- tout l'étain présent en solution est réduit selon les vagues R et S et

- les deux réactifs ont précipité sous forme métallique.

Les rapports des nombres d'atomes d'étain précipités et d'ions étain (IV) formés au nombre d'atomes de palladium précipités sont sensiblement constants et égaux à 1/3 et 4/3. De plus, dans les filtrats colorés en jaune, le rapport $|Sn(II)|_r / |Pd(II)|_r$ tend vers des valeurs proches de 5 lorsque la concentration $|Sn(II)|_r$ diminue.

L'isolement du complexe de formule $\left[Pd(SnCl_3)_5\right]\left[(C_2H_5)_4N\right]_3$ confirme l'existence, en solution, d'un complexe jaune dans lequel le palladium (II) est pentacoordiné par les ions trichlorurostannate (II). Il est à rapprocher de son homologue du platine bien connu (38).

Ce complexe peu stable peut se dissocier ou réagir sur un excès d'anions tétrachloruropalladate (II) selon les équilibres (41).

$$(41)\quad \begin{cases} 3\left[Pd(SnCl_3)_5\right]^{3-} + 9Cl^- \rightleftharpoons \\ \qquad Pd_3Sn + 4\left[SnCl_6\right]^{2-} + 10\left[SnCl_3\right]^- \\ \left[Pd(SnCl_3)_5\right]^{3-} + 2\left[PdCl_4\right]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons \\ \qquad Pd_3Sn + 4\left[SnCl_6\right]^{2-} \end{cases}$$

Le précipité solide Pd_3Sn n'est pas un mélange, mais un véritable composé défini (39) que nous avons également isolé. Il semble que la précipitation d'un "alliage", au cours d'une réaction chimique, soit assez rare. Remarquons cependant, qu'au cours de la réduction électrolytique de solutions d'étain (II) en milieu chlorhydrique sur électrode de palladium, la phase $PdSn_4$ se forme (40).

Postérieurement à notre travail (41), a été publiée (42) une étude par spectroscopie Mössbauer de ce système. Dans HCl > 3N, ces auteurs montrent la formation d'un complexe instable Pd(II)-3Sn(II) et d'"alliages" étain - palladium parmi lesquels figure Pd_3Sn ; le milieu étant plus acide, il n'est pas étonnant que le complexe intermédiaire soit différent.

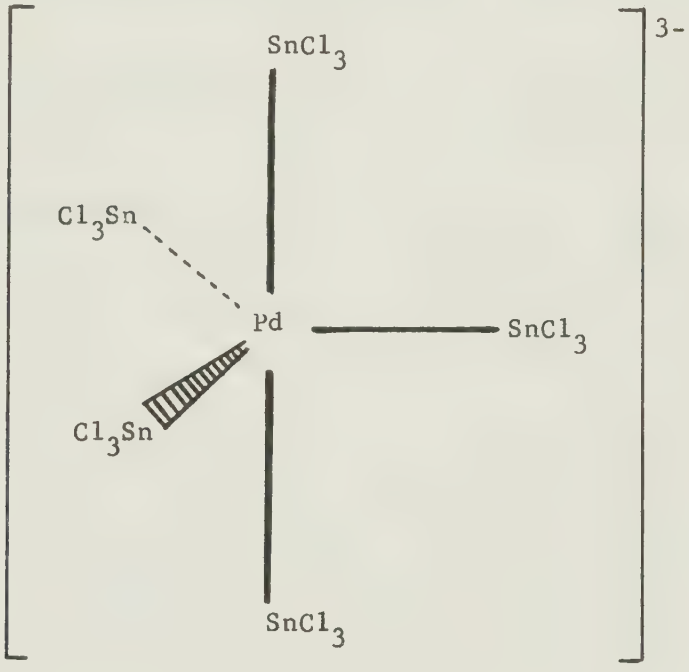
c) Etude des composés $\left[Pd(SnCl_3)_5\right]^{3-}$ et Pd_3Sn

Le chlorure de palladium réagit dans l'acétone en présence d'acide chlorhydrique sur un excès de chlorure stanneux, une coloration rouge apparaît Par addition d'une solution méthanolique de chlorure de tétraéthylammonium, le complexe $\left[Pd(SnCl_3)_5\right]\left[(C_2H_5)_4N\right]_3$ précipite. Il se décompose lentement dans l'acétone avec précipitation d'"alliages" palladium-étain.

Le spectre électronique de solutions fraîches dans l'acétone présente deux pics d'absorption à 440 nm (ε = 8000) et 310 nm (ε = 17 000). Le complexe formé dans le tampon TI absorbe à 430 nm (ε = 1500) et 330 nm (ε = 7400). Une augmentation du coefficient d'extinction molaire ayant déjà été observée pour le complexe $\left[Pt(SnCl_3)_5\right]^{3-}$ (43) lorsqu'on passe de sa solution aqueuse chlorhydrique à sa solution dans l'acétone, il semble donc

que le composé isolé puisse être identifié à l'espèce colorée formée en milieu aqueux.

L'apparition sur le spectre infrarouge d'une vibration de valence ν Sn-Cl à 320 cm^{-1}, déjà observée pour des complexes du même type (44), confirme la structure proposée qui par analogie avec $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ serait trigonale bipyramidale :



Le composé Pd_3Sn précipite, après 24 h à 25C, d'une solution chlorhydrique d'étain (II) et de palladium (II). Il se présente sous forme d'une poudre noire extrêmement fine. Le rapport Pd/Sn est bien égal à 3, mais nous avons constaté qu'il contient toujours de 10 à 15 % d'eau. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique à chaud, l'étain passant en solution.

L'analyse thermogravimétrique sous vide partiel indique une perte de poids qui pourrait être due à la déshydratation jusqu'à 500C. A l'air, dès 200C il s'oxyde, la masse d'oxygène fixée correspond à la formation de l'oxyde $(PdO)_3SnO_2$, insoluble dans les acides comme l'oxyde de palladium PdO (45). C'est pourquoi nous n'avons pas réussi à l'obtenir sec et non réoxydé.

2) Etude du système Pd(II)-Sn(II) - Tampon T IV - 0,01 % gélatine

Les ions stannite sont réduits et oxydés suivant deux vagues distinctes de potentiels de demi-vague respectivement égaux à -1,22V et -0,75V.

Le principe des mesures est le même qu'en milieu acide. L'étain (IV) irréductible dans la soude est dosé dans T I ; la concentration en palladium (II) restant en solution est toujours déterminée par polarographie dans le tampon T III.

En l'absence de précipitation, pour les solutions colorées en jaune-brun, les hauteurs des vagues d'oxydation et de réduction des ions stannite sont inférieures à la valeur attendue. Une partie de l'étain (II) échappe donc au processus électrochimique. La concentration en étain (II) libre, $|Sn(II)|_l$, dans la solution peut être déduite de ces deux vagues. Les variations des concentrations $|Sn(II)|_l$ et $|Pd(II)|_r$ en fonction de Q_o font apparaître trois régions (fig.23).

a) $Q_o \leq 0,2$ - Pas d'étain (IV) formé

La concentration en étain (II) libre qui décroît lorsque Q_o croît devient nulle pour $Q_o = 0,2$. Un complexe de palladium (II) pentacoordiné par les ions stannite s'est formé. Il est analogue au composé formé en milieu acide et s'écrit $\left[Pd(Sn(OH)_3)_5\right]^{3-}$. Les complexes de l'ion stannite sont inconnus jusqu'à présent.

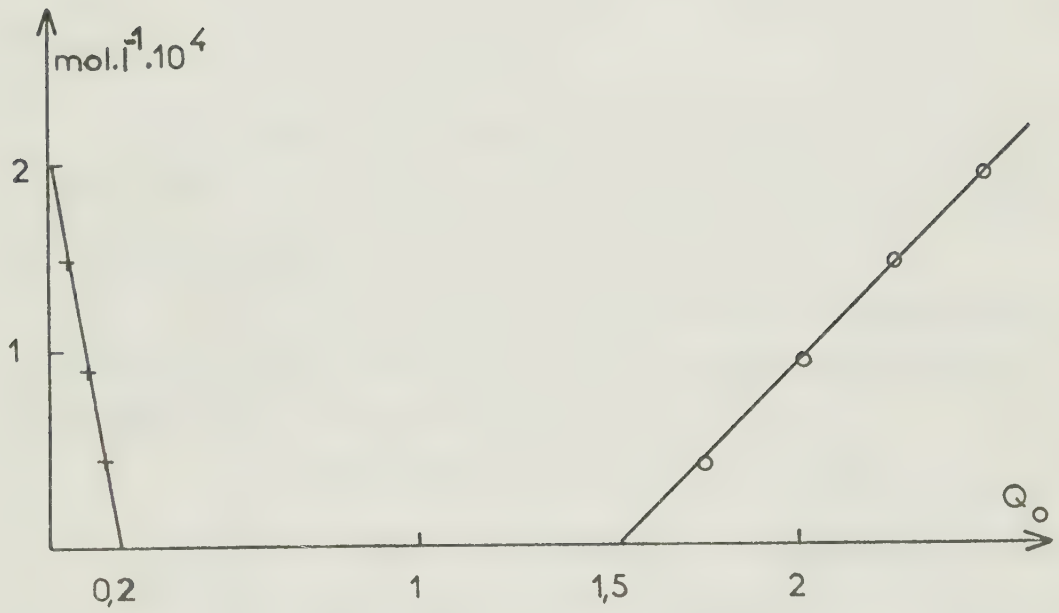


Figure 23 : Système Sn(II)-Pd(II)-OH^-. Variation de $|Sn(II)|$ (+) et $|Pd(II)|_r$ (o) avec Q_o. $|NaOH| = 1$; $s_o = 2.10^{-4}$.

Des solutions plus concentrées ($s_o = 5.10^{-4}$) précipitent ; le précipité contient du palladium et de l'étain, dans un rapport qui n'est pas constant et qui est toujours supérieur à 0,2. Il n'a pas un aspect homogène, il est composé de filaments bruns et d'un composé noir assez dense.

b) $\underline{0,2 \leq Q_o \leq 1,5}$

La concentration en étain (II) libre est nulle, celle en palladium (II) restant en solution dans les filtrats réoxydés est faible. Le précipité a le même aspect que précédemment.

c) $\underline{Q_o \geq 1,5}$

L'analyse des filtrats montre que l'étain (II) initial s'est intégralement transformé en étain (IV). Le rapport entre le palladium précipité et s_o est égal à 3/2. Le palladium précipité ne peut donc pas être au degré d'oxydation 0.

Nous pouvons proposer l'interprétation suivante. Le complexe pentacoordiné $\left[Pd(Sn(OH)_3)_5\right]^{3-}$ est peu soluble et peu stable, il se décompose selon les équilibres (**42**).

(**42**)
$$\begin{cases} 3\left[Pd(Sn(OH)_3)_5\right]^{3-} + 8OH^- \rightleftharpoons Pd_3O + 13\left[Sn(OH)_3\right]^- + 2\left[Sn(OH)_6\right]^{2-} + H_2O \\ 2\left[Pd(Sn(OH)_3)_5\right]^{3-} + 13\left[Pd(OH)_4\right]^{2-} \rightleftharpoons 5Pd_3O + 10\left[Sn(OH)_6\right]^{2-} + 5H_2O + 12OH^- \end{cases}$$

La phase Ni_3O est connue (46) et une phase 2Pd-PdO (47) a été décrite lors de l'oxydation du palladium.

3) Conclusion

Les réactions entre le palladium (II) et l'étain (II) tant en milieu acide que basique conduisent à un complexe pentacoordiné $\left[Pd(SnX_3)_5\right]^{3-}$, $X = Cl^-$ et OH^-, peu stable qui se décompose avec précipitation d'une phase Pd_3Sn ou Pd_3O. Si les complexes avec l'anion $SnCl_3^-$ sont

courants, ceux de l'anion $\left[Sn(OH)_3\right]^-$ sont inconnus. La précipitation d'"alliages" est également peu fréquente.

Nous n'avons pas pu reproduire les résultats précédemment décrits (36, 37). Nous pensons que le complexe de palladium (I) (36) serait un mélange de complexe pentacoordiné et d'alliages. Les deux autres (37) pourraient être des espèces intermédiaires, à moins qu'il ne s'agisse de mélanges, les sels de tétraphénylarsonium des anions $\left[PdCl_4\right]^{2-}$ et $\left[SnCl_3\right]^-$, réactifs de départ, étant très insolubles.

L'absence de coloration jaune-brun et l'instabilité des complexes Pd(II)-Sn(II) en milieu acide et basique justifie que nous n'ayons pas envisagé la formation d'étain (II) lors de l'étude du mécanisme de coupure de la liaison éthyl-étain.

CONCLUSION

De l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'étude des réactions entre les ions Ag^{+}, Hg^{2+} ou Pd^{2+} et les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain (IV) se dégage deux phénomènes principaux, la complexation du cation métallique et la coupure de la liaison carbone-étain.

Avec les ions argent (I), seule la formation d'espèces très condensées est observée. En milieu faiblement acide, le complexe de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{14}Ag(OH)_{38}\right]^{5+}$$

se forme quantitativement. Par acidification apparaissent :

- l'ion $\left[(C_2H_5Sn)_{11}Ag(OH)_{29}\right]^{5+}$ et son dimère $\left[(C_2H_5Sn)_{22}Ag_2(OH)_{58}\right]^{10+}$
- les polycations tri, hexa et décacondensés résultant de l'hydrolyse de l'organostannique seul.

Dans la zone de pH compris entre 3,5 et 5,7, deux complexes entre l'organostannique et le mercure (II) peuvent se former. Le premier de formule

$$\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$$

se réduit polarographiquement dans les tampons "acétate" vers -0,8V, il a pu être isolé. Le deuxième s'écrit

$$\left[(C_2H_5SnHg(OH)_p\right]^{(5-p)+}$$

il est irréductible et sa basicité n'a pu être déterminée. Ces deux entités sont en équilibre avec les complexes acétato de l'ion éthylétain (IV), tri tétra, hepta et tétradécacondensés.

Le palladium (II) contenu dans le complexe

$$\left[(C_2H_5SnPd(OH)_p\right]^{(p-5)-}$$

formé en milieu basique est réduit irréversiblement vers -0,6V selon une vague cinétique perturbée par des phénomènes d'adsorption.

La structure des complexes très condensés pourrait rappeler celle des hétéropolyanions, le cation métallique étant lié, par l'intermédiaire de l'oxygène, à un assemblage d'octaèdres $C_2H_5Sn(OH)_5$ ou de tétraèdres $C_2H_5Sn(OH)_3$. La condensation très élevée des complexes de l'argent (I) par rapport à celle des composés mercuriques et palladiques ne semble pouvoir être attribuée qu'à la charge plus faible de l'ion central.

Notons de plus, que les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain (IV) sont beaucoup plus complexants que ceux des ions Sn(IV), $(C_2H_5)_2Sn(IV)$ et $(C_2H_5)_3Sn(IV)$ tout comme les acétates sont des coordinats plus forts que les ions carbonate ou les alcools.

La première étape de la réaction de coupure de la liaison carbone-étain par le mercure (II) et le palladium (II) est la formation d'étain (IV) et d'ions éthylmercure (II) ou éthylpalladium (II).

L'organomercurique étant stable, la réaction s'arrête à ce stade.

L'organopalladique formé, très instable, se décompose en donnant du palladium (I) qui peut, à son tour, couper très rapidement le radical éthyle lié à l'étain en donnant de l'éthylpalladium qui régénère le palladium (I) par hydrolyse ou dépalladation, conférant à la réaction globale un aspect catalytique.

La première étape de la réaction procède, très vraisemblablement, par l'intermédiaire des complexes 1,1 métal (II)- organostannique. La coupure est donc rapide dans la zone de pH où prédomine cette entité. Dans le cas de l'ion argent, l'absence de coupure pourrait être due au fait que le complexe 1,1 n'existe pas quel que soit le pH ; il en serait de même lorsque le cation métallique est fortement complexé par des coordinats.

Nous n'avons pas étudié ces réactions de coupure avec les dérivés des ions diéthylétain (IV) et triéthylétain (IV) pour deux raisons. Tout d'abord, le mécanisme est probablement très voisin de celui que nous venons de décrire. D'autre part, la solution risque de contenir, en cours d'évolution, un grand nombre d'espèces provenant de la coupure progressive des liaisons C_2H_5-Sn rendant l'analyse polarographique impossible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P.G. HARRISSON, Organometal. Chem. Rev., 1969, A, 4, 379.

(2) M. DEVAUD, J. Chim. phys., 1969, 66, 302 et 1970, 67, 270.

(3) R.F. HECK, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5538.

(4) M. DEVAUD, J. Chim. phys., 1972, 69, 460.

(5) C.D.M. BEVERWIJK et G.J.M. VAN DER KERK, J. organometal. Chem., 1972, 43, C11.

(6) D. DATTA, B. MAJEE et A.K. GHOSH, J. organometal. Chem., 1971, 29, 251.

(7) L.L. OLSON, J. inorg. nucl. Chem., 1973, 35, 1977.

(8) M.H. ABRAHAM, P.L. GRELLIER, M.J. HOGARTH et T.R. SPALDING, J. chem. Soc., 1971, A, 2972.

(9) M.H. ABRAHAM, F. BEHBAHANY et M.J. HOGARTH, J. chem. Soc., 1971, A, 2566.

(10) M.H. ABRAHAM et F. BEHBAHANY, J. chem. Soc., 1971, A, 1469.

M.H. ABRAHAM et M.J. HOGARTH, J. chem. Soc., 1971, A, 1474.

(11) M.T. BECK, Chemistry of complex equilibria, VAN NOSTRAND, 1970, p227.

(12) F. CHAUVEAU, Bull. Soc. chim., 1960, 834.

(13) P. SOUCHAY, Ions minéraux condensés, MASSON, 1969, p51 et 83-170.

(14) R.C. POLLER, The chemistry of organotin compounds, LOGOS PRESS, 1969, p163.

(15) M. GIELEN et N. SPRECHER, Organometal. Chem. Rev., 1966, 1, 455.

(16) M. DEVAUD, J. Chim. phys., 1971, 68, 1043.

(17) M. LESBRE, R. BUISSON, J.G.A. LUIJTEN et G.J.M. VAN DER KERK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1955, 74, 1056.

(18) P. SOUCHAY et J. LEFEBVRE, Equilibre et réactivité des complexes en solution aqueuse, MASSON, 1969, p51.

(19) A. LADENBURG, Ann. Chem., 1871, 159, 251.

(20) E. KRAUSE et M. SCHMITZ, Ber., 1919, 52, 2150.

(21) D. BANERJEA et I.P. SINGH, Z. anorg. allg. Chem., 1964, 331, 225.

(22) J. HEYROVSKY et J. KUTA, Principles of Polarography, Academic Press, 1966, p57.

(23) N. SHIROTA, M. KOTAKEMORI, H. HANDA, Takamine Kenkyûsho Nempo, 1957, 9, 198. Chem. Abstr., 1960, 54, 24128.

(24) M. DEVAUD, P. SOUCHAY et M. PERSON, J. Chim. phys., 1967, 64, 646.

(25) E. LAVIRON, Bull. Soc. chim., 1970, 2766.

(26) A.N. EGOROCHKIN, S. YA KHORSHEV, N.S. VYAZANKIN, E.N. GLADYSHEV, V.T. BYCHKOV et O.A. KRUGLAYA, Zh. obshch. Khim., 1968, 38, 276.

(27) S. JAULMES, Revue Chimie Minérale, 1965, 2, 147.

(28) T. TANAKA, Organometal. Chem. Rev., 1970, A, 5, 1.

(29) R. WYATT, Chem. Weekblad, 1966, 62, 310.

(30) V.I. KAZAKOVA et B.V. PTITSYN, Zh. neog. Khim., 1967, 12, 620.

(31) E.P. PARRY et K.B. OLDHAM, Anal. Chem., 1968, 40, 1031.

(32) N.J. FRISWELL et B.G. GOWENLOCK, Advances in free radical chemistry, I, 39.

(33) P.M. MAITLIS, The organic chemistry of palladium, Academic Press, 1971, I, 1-103.

(34) W.B. POLLARD, Analyst, 1942, 67, 184.

(35) G.H. AYRES et J.N. ALSOP, Anal. Chem., 1959, 31, 1135.

(36) M.A. KHATTAK et R.J. MAGEE, Chem. Comm., 1965, 400.

(37) G.E. BATLEY et J.C. BAILAR, Inorg. nucl. Chem. Letters, 1968, 4, 577.

(38) J.F. YOUNG, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic Press, 1968, 11.

(39) A.W. BRYANT, W.G. BUGDEN et J.N. PRATT, Acta Met., 1970, 18, 101.

(40) T.G. GARVER et H. LEIDHEISER, J. electrochem. Soc., 1962, 109, 68.

(41) D. JOISSON et M. DEVAUD, C.R. Acad. Sci., 1972, 275, 1363.

(42) R.L. COHEN et K.W. WEST, J. electrochem. Soc., 1973, 120, 502.

(43) J.F. YOUNG, R.D. GILLARD et G. WILKINSON, J. chem. Soc., 1964, 5176.

(44) R.D. CRAMER, R.V. LINDSEY, C.T. PREWITT et U.G. STOLBERG, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 658.

(45) J.P. HOARE, Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, 1967, 6, 201.

(46) H.E. FARNSWORTH, Appl. Phys. Letters, 1963, 2, 199. Chem. Abstr., 1963, 59, 89h.

(47) J.M. GUIOT, J. appl. Phys., 1968, 39, 3509.

(48) J.M. DAVIDSON et C. TRIGGS, J. chem. Soc., 1968, A, 1324.

(49) O.A. REUTOV et I.P. BELETSKAYA, Reactions mechanisms of organometallic compounds, North-Holland, 1968, p368-375.

(50) W.P. NEUMANN et G. BURKARDT, Ann. Chem., 1963, 663, 11.

(51) J.S. COLEMAN, R.A. PENNEMAN, L.H. JONES et I.K. KRASSIN, Inorg. Chem., 1968, 7, 1174.

(52) L.R. WHITLOCK, S. SIGGIA et J.E. SMOLA, Anal. Chem., 1972, 44, 532.

(53) R.L. REEVES, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2240.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

L'éthyltrichlorostannane est préparé par réaction d'échange entre le tétraéthylstannane et le tétrachlorure d'étain en excès dans l'oxychlorure de phosphore (50).

Les solutions de trinitrate ou de triperchlorate d'éthylétain (IV) sont obtenues en traitant une solution aqueuse d'éthyltrichlorostannane par 3 équivalents de nitrate ou de perchlorate d'argent. La concentration en organostannique dans la solution après filtration est vérifiée par polarographie dans la soude normale, celle en argent (I) après évaporation à sec et minéralisation est déterminée par potentiométrie.

Les autres substances utilisées sont des produits pour analyses employés sans autre purification.

II - PRINCIPALES METHODES D'ETUDE

1) Titrages potentiométriques

Les pH sont mesurés avec une électrode de verre RADIOMETER G202B et un pH-mètre RADIOMETER PHM4 à 25 $\pm$ 0,1C. Suivant le système étudié et la nature de l'électrolyte support nous avons employé les chaînes de mesures qui figurent dans le tableau 9.

système étudié Z ou Me	électrolyte support	électrode de référence	jonction	agitation
CH_3COO^-	NaCl	électrode K100 RADIOMETER (référence au calomel saturé, jonction liquide au KCl saturé)		courant d'azote
CO_3^{2-}	NaCl			mécanique
Ag^+	$NaClO_4$	électrode au calomel saturé	pont en agar-agar-$NaNO_3$	courant d'azote

Tableau 9 : Chaînes de mesures utilisées pour la détermination du pH.

2) Détermination de la concentration |Ag|

Le potentiel de la pile constituée par une électrode à cristal de sulfure d'argent ORION 9416 reliée, par un pont en agar-agar à 20 % de $NaNO_3$, à une électrode de référence $Hg-Hg_2(CH_3CO_2)_2-CH_3CO_2H$ 1N est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre ORION 701 qui dispose d'une gamme "expanded relative" donnant le 1/10 de mV entre 0 et $\pm$ 200 mV.

Le millivoltmètre est étalonné de façon à lire +100 mV pour une solution contenant par litre 10^{-2} mole de nitrate d'argent et une mole de perchlorate de sodium.

3) Polarographie

Les polarogrammes sont enregistrés à 25C sur un polarographe RADIOMETER PO4 sur damping 1 (capillaire P_1).

La variation de la période de chute des gouttes est obtenue par un capillaire à temps de chute contrôlé RADIOMETER (capillaire P_2).

La goutte pendante est le microdoseur E410 METROHM.

Les courbes électrocapillaires sont tracées à l'aide d'un compteur TCG TACUSSEL relié à un enregistreur TACUSSEL EPL2B muni d'un tiroir TV11GD (capillaire P_3).

Les électrolyses à potentiel contrôlé sur cathode de mercure sont effectuées sous courant d'azote à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT20.2X ou ASA4 et d'un intégrateur INTEGRONIC IG3.

Les courbes i-t sont relevées à l'aide d'un montage potentiométrique et d'un oscilloscope TEKTRONIX 502A.

	P_1	P_2	P_3
Pression de mercure h en cm de Hg	57	58	60
Période de chute des gouttes τ en s	3,6	2,7	8,3
Masse de mercure écoulée en $mg.s^{-1}$	2,2	3,3	0,5

Tableau 10 : Caractéristiques des différents capillaires utilisés en polarographie.

4) Préparation des solutions

Tous les équilibres étant longs à atteindre, les courbes de titrage sont tracées point par point, chaque point expérimental correspond à une solution préparée dans une fiole jaugée par mélange des solutions mères d'organostannique, de coordinat, de cation métallique, de soude et de sel de fond. L'eau utilisée est permutée et fraîchement distillée ; la soude, conservée sous argon afin d'éviter toute carbonatation, est ajoutée à l'aide d'une burette à piston.

L'ordre d'introduction des réactifs, en particulier pour le système éthyltrichlorostannane-carbonate, a une grande importance. Afin d'éviter le départ de dioxyde de carbone en milieu acide, les solutions mères sont ajoutées dans l'ordre suivant :

$C_2H_5SnCl_3$ - NaOH - CO_3HNa - NaCl.

Pour le système organostannique-argent (I), l'addition de soude à la solution contenant déjà le cation métallique peut provoquer la précipitation de l'oxyde d'argent dont la redissolution est lente en milieu faiblement acide, l'ordre d'introduction adopté est donc :

$C_2H_5Sn(NO_3)_3$ - NaOH - $AgNO_3$ - $NaClO_4$.

La solution la plus concentrée en organostannique pour des valeurs de x', q et Q données sert à préparer les autres par dilution avec une solution molaire de sel de fond.

Les solutions sont portées à 40C pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

III - MESURES DE SOLUBILITE DE L'OXYDE MERCURIQUE

Des solutions acides de perchlorate mercurique et de triperchlorate d'éthylétain (IV) sont amenées à pH 5,5 par addition de soude ; la teneur en méthanol est de 70 % et la force ionique est égale à 0,2. Après une heure d'attente, l'oxyde mercurique est filtré sur filtre MILLIPORE POLYVIC 0,6 µ et lavé au méthanol. Le mercure est dosé dans le filtrat par spectrométrie du complexe $\left[HgI_4\right]^{2-}$ à 322,5 nm (51).

IV - PREPARATION DU COMPLEXE $\left[(C_2H_5Sn)_{12}Hg(OH)_{34}\right]^{4+}$

0,05 mole (9 g) d'acide éthanestannonique sont dissous dans une solution d'acide sulfurique (0,1 mole H_2SO_4, 50 cm^3 H_2O et 300 cm^3 de méthanol). Après deux jours, on ajoute 0,05 mole de sulfate mercurique dissous dans 50 cm^3 d'acide sulfurique 1N et 200 cm^3 de méthanol. Le mélange vigoureusement agité est rapidement amené à pH 6 par addition de lessive de soude. Le précipité d'oxyde mercurique est filtré rapidement et lavé à l'eau. Le filtrat est évaporé sous vide. En fin d'évaporation, le sulfate de sodium qui a précipité à froid est séparé. Le filtrat est porté à 80C, le complexe précipite, on filtre à chaud.

Cette opération est répétée deux fois afin d'éliminer la totalité du sulfate de sodium. Le complexe mélangé à l'hydroxyde d'éthylmercure est dissout dans l'eau froide, la solution est filtrée sur gel SEPHADEX G10. Le complexe passe en premier. Il est précipité par addition de méthanol, filtré et séché sous vide.

Analyse $C_{24}H_{96}S_2O_{42}Sn_{12}Hg$:

Calc. % : C 10,50	H 3,50	Sn 51,9	Hg 7,31	SO_4 6,99	
Tr. : 10,9	3,8	52,3	7,2	6,8.	

V - PREPARATION DE $\left[Pd(SnCl_3)_5\right]\left[(C_2H_5)_4N\right]_3$ et Pd_3Sn

1) $\left[Pd(SnCl_3)_5\right]\left[(C_2H_5)_4N\right]_3$

A 7,6 g de $SnCl_2,2H_2O$ en solution dans l'acétone en présence d'acide chlorhydrique, on ajoute sous atmosphère d'argon, 1 g de $PdCl_2$ en solution dans le même solvant. La solution pourpre obtenue est filtrée. Par addition d'une solution méthanolique de 9 g de $(C_2H_5)_4NCl$, un composé rouge précipite. Il est filtré, redissous dans le minimum d'acétone, reprécipité par addition de méthanol, puis séché.

Analyse $C_{24}H_{60}Sn_5PdCl_{15}$

Calc. % : C 17,76	H 3,70	N 2,59	Sn 36,60	Pd 6,56	Cl 32,80	
Tr. : 17,9	3,6	2,5	35,6	6,9	31,5	

2) Pd_3Sn

A 2 g de $PdCl_2$ en solution dans 2 l d'acide chlorhydrique 1 N, on ajoute peu à peu sous atmosphère d'argon, 5 g de $SnCl_2,2H_2O$ dissous dans le même solvant. Après 12 heures, un précipité noir apparaît. Il est filtré sous pression d'argon sur filtre MILLIPORE SOLVINERT 0,45 μ.

Le produit obtenu contient de l'eau que nous n'avons pas pu éliminer, car au cours du séchage à chaud, il s'oxyde. Le rapport Pd/Sn est cependant égal à 3.

VI - DOSAGE DES ELEMENTS

Le carbone, l'hydrogène et l'azote sont déterminés par microanalyse organique.

L'étain est dosé directement par attaque du produit par le mélange sulfonitrique et calcination à 800C. Si un autre métal gêne (palladium) on dose l'étain par précipitation de l'hydroxyde stannique en présence de nitrate d'ammonium et calcination à 1000 C.

Le mercure (II) est dosé après minéralisation par attaque au mélange sulfonitrique en mesurant l'absorption de $\left[HgI_4\right]^{2-}$ à 322,5 nm (51). Les mesures sont effectuées dans l'iodure de sodium molaire en présence de sulfite de sodium afin d'éviter la formation d'iode.

Le palladium (II) est dosé par polarographie dans T III après minéralisation de l'échantillon.

Le phénol est caractérisé par copulation avec le diazoïque de l'acide p-sulfanilique (52, 53).